

Jeferson J. Arzeno
8/88

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

MECÂNICA ESTATÍSTICA DE ESTRUTURAS CELULARES
ALEATÓRIAS BIDIMENSIONAIS*

Rita Maria Cunha de Almeida

Tese realizada sob a orientação do Prof. José Roberto Iglesias e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Britânico (The British Council) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Dedico às minhas crianças,

Felipe, Lucas A., Tiago, Cristina,
Daniel, Christiane, Gabriel, Gui-
therme, Letícia, Pedro, Lucas L. e
Eduardo.

Agradeço a

José Roberto Iglesias, pela orientação e
amizade;

N. Rivier, pela sugestão deste trabalho;

Itajara, pelo carinho;

Alda, Lourdes e Hilson, pela fé que em
mim depositaram;

Enrique Anda e Mario Foglio, pelas pro-
veitosas discussões e sugestões;

Maria Alice, pela correção das referên-
cias bibliográficas;

Cleto Tartarelli, pela confecção dos grá-
ficos.

A todos colegas e amigos, meus agradeci-
mentos.

Porto Alegre, abril de 1938.

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
INTRODUÇÃO	09
1 - ESTRUTURAS CELULARES ALEATÓRIAS BIDIMENSIONAIS ...	13
1.1 - Estruturas Celulares e a Condição de Euler ...	13
1.2 - Processos Possíveis em Estruturas Topolo- gicamente Estáveis em Duas Dimensões	23
1.2.1 - Processos T_1	24
1.2.2 - Processos T_2	25
1.2.3 - Mitose e Coalescência	26
1.3 - A Caracterização de Estruturas Celulares Bidimensionais	27
1.3.1 - A distribuição de número de lados W_n	27
1.3.2 - A distribuição das áreas $\phi(a)$	28
1.4 - Exemplos de Estruturas Celulares Bidimen- sionais	29
1.4.1 - A Estrutura Ordenada Bidimensional- O favo de mel perfeito	29
1.4.2 - A Espuma de Sabão Bidimensional	31

1.4.3 - Grãos em Agregados Metalúrgicos e Cerâmicas	40
1.4.4 - O Modelo CRN (Continuous Random Network)	43
2 - REVISÃO SOBRE MODELOS TEÓRICOS E SIMULAÇÕES NUMÉRICAS	46
2.1 - Introdução	46
2.2 - Os Modelos Teóricos	47
2.2.1 - O Modelo de Rivier	47
2.2.2 - O Cálculo de Marder	59
2.3 - As Simulações Numéricas	61
2.3.1 - A Simulação de D. Weaire e J. P. Kermode da Espuma de Sabão	61
2.3.2 - O Trabalho do Grupo da EXXON (Sahni et alii)	65
3 - MECÂNICA ESTATÍSTICA E TERMODINÂMICA DAS ESTRUTURAS CELULARES ALEATÓRIAS	70
3.1 - O Princípio de Máxima Entropia	70
3.2 - Sistemas Celulares Aleatórios	72
3.2.1 - Os Vínculos	74
3.2.2 - A Entropia Generalizada	76
3.2.3 - Determinação da Função Partição e dos Multiplicadores de Lagrange	78
3.2.4 - Derivação da Termodinâmica	81
3.2.4.1 - A Entropia e a Energia Livre	81
3.2.4.2 - A Área Média	86

VI

3.2.4.3 - A Energia Média	87
3.2.4.4 - Distribuição do Número de Lados	89
3.3 - Correlação entre Perímetro e Número de Lados	93
3.4 - Conclusões deste Capítulo	102
4 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DA DISTRIBUIÇÃO w_n E ENERGIA DE CURVATURA	105
4.1 - Introdução	105
4.2 - Evolução temporal: O modelo para μ_2 pré- -determinado	108
4.3 - A Energia de Curvatura	123
4.4 - Conclusões	126
APÊNDICE - ENERGIA DE CURVATURA DE UMA CÉLULA DE N LADOS	132
5 - CONCLUSÕES E DISCUSSÕES	135
REFERÊNCIAS	141

RESUMO

Apresentamos aqui um formalismo, baseado no Princípio de Máxima Entropia, que permite estudar sistemas celulares aleatórios bidimensionais compostos de muitas células que cobrem uma dada superfície plana sem poros ou superposições e são caracterizadas pela sua área, perímetro, número de lados e posição. Calculamos a função partição do sistema num espaço de fases generalizado e a partir desta obtemos quantidades como a área e o perímetro médio das células de n lados, a entropia e a energia livre. Impomos ao sistema vínculos topológicos, geométricos e referentes à energia do sistema. Considerando a energia de interface e de curvatura das paredes celulares, a evolução quase-estática é estudada a partir da variação de parâmetros como o comprimento médio dos lados das células, a energia média das células e o segundo momento da distribuição em número de lados. Os resultados estão em boa concordância com dados experimentais de sistemas naturais como espumas de sabão bidimensionais e agregados metalúrgicos e também com simulações numéricas. Além disso, são obtidas as condições para que uma estrutura ordenada seja estável e para a sua transição para um estado desordenado com o aumento da temperatura.

ABSTRACT

We present here a formalism, based on the Maximum Entropy Principle, which enables us to study bidimensional random cellular structures made of many cells that cover a given flat surface without pores or overlaps and are characterized by their areas, perimeters, number of sides and position. We calculate the partition function of the system defined in a generalized phase space and we obtain variables as the average area and perimeter of n -sided cells, the entropy and free energy. We impose upon the system some constraints referring to topology, geometry and to the energy of the system. Considering the interface energy and the one related to the curvature of cellular walls, we study the quasi-static evolution from the variation of parameters as the average side length and energy of the cells and as the second moment of the distribution in number of sides. The results are in good agreement with experimental data of natural systems as bidimensional soap froths and metallurgical aggregates and also with numerical simulations. We also obtain the conditions for an ordered structure to be stable and for its transition to a disordered state as temperature increases.

INTRODUÇÃO

Um dos possíveis critérios para classificar os sistemas naturais é observar-se se existe ou não uma estrutura ordenada. Os sistemas ordenados como cristais, redes de Bravais, favos de mel perfeitos, etc., foram longamente estudados, especialmente pela física da matéria condensada. A simplicidade e as propriedades de simetria que estes sistemas possuem permitiram que modelos e teorias sofisticadas, como por exemplo, a teoria de bandas eletrônicas, fossem desenvolvidas. Por outro lado, o estudo de sistemas desordenados como amorfos, tecidos biológicos, agregados em geral, etc., foi por muitos anos adiado ou relativamente pouco aprofundado, apesar do grande número de sistemas que apresentam esta classe de estrutura. Em particular, o tratamento de estruturas celulares aleatórias vem recebendo a atenção dos físicos há relativamente pouco tempo, apesar de estudos pioneiros de F. T. Lewis¹⁵ na década de vinte, que se ocupou principalmente de tecidos biológicos e de C.S. Smith⁷ e J. von Neumann¹³ nos anos cinquenta, que estudaram espumas de sabão com o intuito de estabelecer um paralelo com o crescimento de grãos metalúrgicos.

Neste trabalho desenvolvemos um formalismo capaz de des-

crever sistemas celulares aleatórios e, usando os métodos da Mecânica Estatística, propomos um modelo para a estrutura celular aleatória ideal.

Sistemas celulares aleatórios são arranjos de frações (células) similares como, por exemplo, grãos de um policristal, espumas de sabão, agregados como isopor, cortiça ou cerâmica, tecidos biológicos, etc. Estas estruturas apresentam muitos aspectos em comum (apesar das evidentes diferenças): são formados de células que preenchem um espaço (2D ou 3D), estão próximos do, ou no, equilíbrio estrutural, etc. As características comuns fazem com que os aspectos gerais destes sistemas, a menos de um fator de escala, sejam bastante semelhantes (ver Fig. 1). Uma vez que as diferenças existentes residem na própria natureza destas estruturas, as características específicas de cada sistema celular não são as responsáveis pela semelhança que estes apresentam. Para construir uma teoria a respeito destes sistemas temos que começar, então, por um modelo que descreva um sistema celular aleatório ideal, no qual são incorporadas apenas as características comuns a todas as estruturas celulares. Entre outros tópicos, tal modelo teórico deve explicar as relações entre tamanho e forma das células e a sua evolução.

Com referência a estes sistemas temos informações sobre valores médios, como o tamanho médio das células, a dispersão da distribuição em número de lados (em 2D) e algumas propriedades globais; por exemplo, sabemos que preenchem uma su-

perfície ou um volume e que estão em equilíbrio estrutural.

Em duas dimensões, o problema de encontrar a função distribuição associada à probabilidade de haver células com uma determinada área e número de lados que reproduza os valores médios e as propriedades globais das quais temos conhecimento tem muitas soluções, no sentido de que existem infinitas distribuições que são compatíveis com a informação disponível a respeito do sistema. Um dos possíveis ataques ao problema é o Princípio de Máxima Entropia ⁵. Através deste princípio determinamos a função distribuição não apenas compatível com a informação disponível, mas também a que apresenta o menor grau de arbitrariedade entre todas as soluções possíveis: é a função distribuição que minimiza a informação, isto é, maximiza a entropia. Uma primeira tentativa de estudar desta maneira o problema da estrutura celular aleatória ideal bidimensional foi feita por N. Rivier e colaboradores ^{1 4 14 16 28} mas os seus resultados não são completamente satisfatórios quando comparados com dados experimentais e simulações numéricas. O modelo de Rivier é discutido em detalhe no capítulo 2 deste trabalho.

A seguir, no capítulo 3, apresentamos um novo formalismo para tratar estruturas celulares aleatórias bidimensionais. Para tanto, derivamos uma Mecânica Estatística de Estruturas Celulares Aleatórias Bidimensionais, através do Princípio de Máxima Entropia, de uma maneira análoga à derivação da Mecânica Estatística usual ^{5 27}. São utilizados conceitos como es-

paço de fases, função partição, etc. O formalismo é aplicado a diferentes modelos, nos capítulos 3 e 4, e obtemos resultados teóricos em boa concordância com dados experimentais para agregados metalúrgicos e espumas de sabão. Este método permite ainda estudar a evolução destes sistemas, quando esta pode ser considerada quase-estática (sucessão de estados de equilíbrio estatístico, descritos pelas funções distribuição que maximizam a entropia, cujos parâmetros externos podem variar) de uma maneira simples e direta e também possibilita a eventual inclusão de determinados vínculos cujo objetivo é descrever uma propriedade específica de um dado sistema como, por exemplo, estruturas amorfas.

O plano da tese é o seguinte; no capítulo 1 descrevemos alguns sistemas celulares naturais e dados obtidos experimentalmente; no capítulo 2 apresentamos uma revisão dos modelos teóricos existentes, bem como simulações numéricas para bolhas de sabão e agregados metalúrgicos; no capítulo 3, introduzimos o formalismo e um modelo para a estrutura celular aleatória ideal; no capítulo 4 estendemos o modelo para descrever a evolução de tais sistemas e consideramos também os efeitos de um termo de energia de curvatura adicional. Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste trabalho.

1 - ESTRUTURAS CELULARES ALEATÓRIAS BIDIMENSIONAIS

1.1 - Estruturas Celulares e a Condição de Euler

Na natureza existe um número muito grande de sistemas compostos de frações - células - similares como, por exemplo, os grãos de um agregado metalúrgico, as células de um tecido biológico, os territórios geográficos de um continente, as células unitárias de um cristal, as bolhas de espuma de sabão(ou de cerveja), os favos de mel de abelha, as pedras de um mosaico, etc., às quais chamaremos indiscriminadamente de células. Este tipo de sistemas, em uma ou mais dimensões, macroscópico ou microscópico, pode ser classificado em dois ramos distintos — os sistemas celulares ordenados e os sistemas celulares desordenados ou aleatórios.

Os sistemas celulares ordenados, como o favo de mel perfeito, o grafo de uma rede de Bravais 2D de um cristal ordenado, já foram extensivamente estudados e suas características periódicas em muito contribuíram para tal.

Os sistemas celulares desordenados, no entanto, ainda re-

presentam uma fonte de questões não bem resolvidas que merecem a nossa atenção.

Em duas dimensões, uma estrutura celular típica pode ser representada pela figura 1.1.

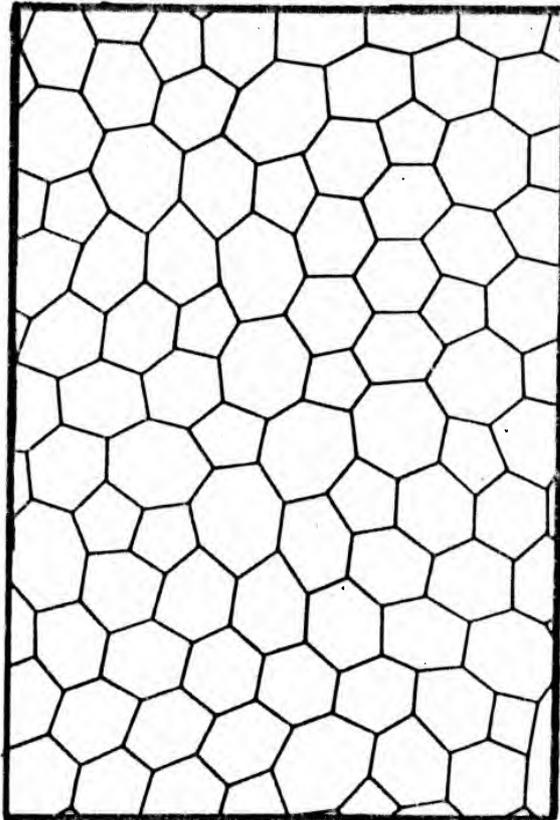


Fig. 1.1
Um sistema celular aleatório bidimensional típico, com coordenação dos vértices igual a três (ref. 1)

Exemplos em duas dimensões existem em abundância: espumas de sabão bidimensionais, construída entre duas placas, secções micrográficas de policristais (fig 1.2 (a)), tecidos biológicos não diferenciados (fig. 1.2 (b), (c)), emulsão fotográfica (fig. 1.2 (d)), etc.

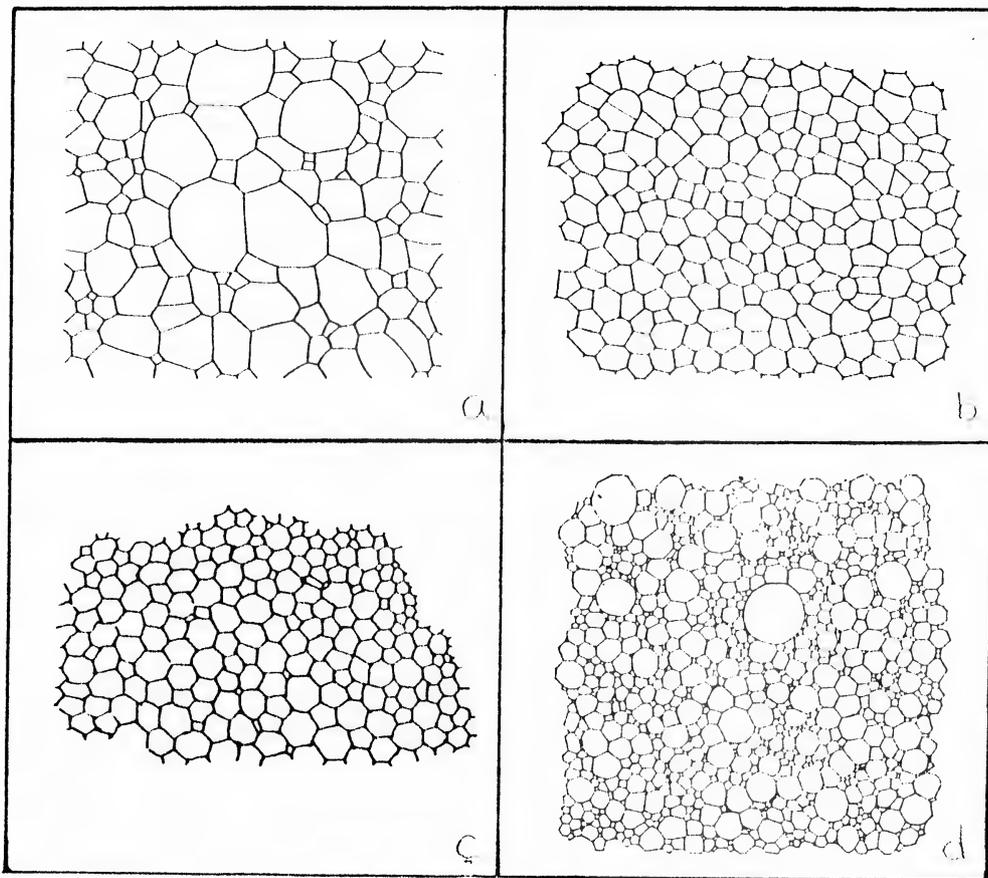


Fig.1.2

Exemplos de estruturas celulares aleatórias bidimensionais: a) seção de MgO policristalino (ref. 2) b) estrutura celular da casca de pepino, c) célula do talo de um vegetal, d) células formadas por gotas de emulsão fotográfica. Estas figuras foram tiradas do ref. 1.

Em três dimensões os exemplos também não são raros, embora sua visualização seja mais difícil através de desenhos ou fotografias; a espuma de um copo de cerveja, ervilhas umedecidas e pressionadas em um recipiente como na experiência de Stephen Hales³ (fig. 1.3 a), os grãos (e não a secção micrográfica) de um policristal, etc.

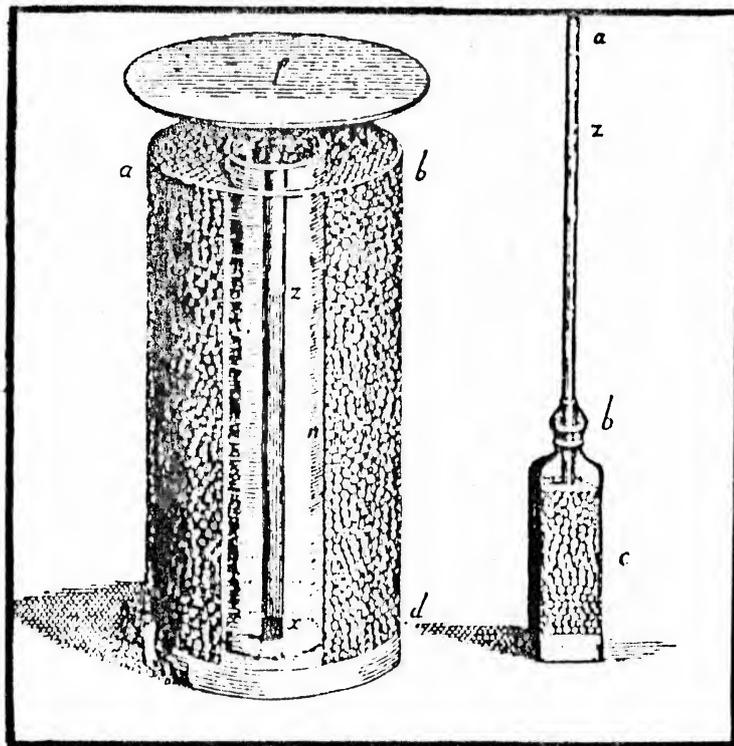


Fig. 1.3 a

Stephen Hales (1727) foi um biólogo cujos interesses incluíam a absorção de água pelos vegetais. Colocando ervilhas em um pote e comprimindo-as, ele observou que as ervilhas formavam dodecaedros razoavelmente regulares e assim preenchiam os interstícios antes vazios.³

Um sistema celular tridimensional — ordenado ou aleatório — pode ser caracterizado através do número de células C , do número de faces F , do número de lados L e do número de vértices V . As faces são as superfícies que separam duas células, podendo duas faces de uma mesma célula formar um ângulo diédrico de 180° , como na figura 1.4. Os lados são as curvas que delimitam as faces e os vértices, os pontos onde três ou mais faces se encontram.

Para que um sistema celular tridimensional preencha completamente uma certa região do espaço é preciso que as quantidades C , F , L e V obedeçam a uma lei de conservação (condição de Euler):

$$- C + F - L + V = \xi \quad (1.1)$$

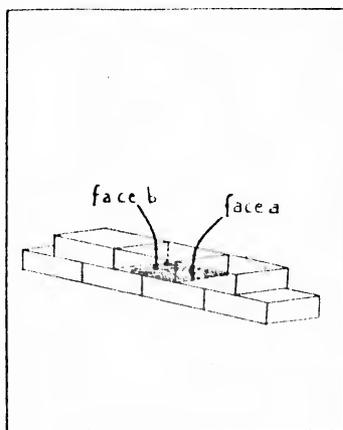


Fig. 1.4

Num sistema celular tridimensional em que as células estão dispostas como tijolos em uma parede, cada célula apresenta duas faces horizontais superiores e duas faces horizontais inferiores.

onde ξ é uma quantidade de ordem de grandeza da unidade e um invariante topológico do espaço no qual a estrutura está inserida. Para um espaço euclidiano tridimensional, $\xi = 1$, desde que as células no infinito, isto é, as células superficiais, não sejam contadas¹.

Outra importante caracterização de uma estrutura celular é obtida através do número de coordenação Z, definido como o número de lados que se encontram em cada vértice. Em três dimensões, uma estrutura topologicamente estável apresenta $Z = 4$. Topologicamente estável significa que o número de coordenação de um vértice qualquer não se modifica frente a pequenas perturbações. Na discussão sobre estruturas bidimensionais este conceito ficará bem mais claro, devido à maior simplicidade dos exemplos.

No caso de $Z = 4$, obtém-se que $4V = 2L$, já que em cada vértice encontram-se 4 lados que, por sua vez, ligam 2 vértices. Por outro lado,

$$\sum f C_f = \langle f \rangle C = 2 F \quad , \quad (1.2)$$

num. faces

onde C_f é o número de células com f faces e $\langle f \rangle$ é o número médio de faces das células. O fator 2 no lado direito da equação (1.2) aparece porque cada face separa 2 células.

Se $Z = 4$ para todos os vértices, então em cada lado en-

contram-se 3 faces. Assim,

$$\sum n F_n = \langle n \rangle F = 3L, \quad (1.3)$$

onde F_n é o número de faces com n lados e $\langle n \rangle$ é o número médio de lados das faces.

Substituindo as eqs. (1.2) e (1.3) na eq. (1.1) e usando $\xi = 1$ obtêm-se

$$-1 + \frac{\langle f \rangle}{2} - \frac{1}{12} \langle n \rangle \langle f \rangle = \frac{1}{C} \quad (1.4)$$

$$-C + \langle f \rangle \frac{C}{2} - \frac{\langle n \rangle \langle f \rangle C}{3} + \frac{1}{2} \frac{\langle n \rangle \langle f \rangle C}{3} = 1$$

$$-1 + \frac{\langle f \rangle}{2} - \frac{\langle n \rangle \langle f \rangle}{12} = \frac{1}{C}$$

No caso de uma estrutura celular com muitas células o lado direito da eq. (1.4) é desprezível e tem-se que

$$\langle f \rangle = \frac{12}{6 - \langle n \rangle} \quad (1.5)$$

que relaciona $\langle f \rangle$, o número médio de faces por célula, e $\langle n \rangle$, o número médio de lados por face. Esta relação também é válida para uma única célula. Os poliedros regulares que satisfazem à eq. (1.5) são a) o tetraedro regular, mas a estrutura celular resultante não é capaz de preencher completamente o espaço; b) o cubo, mas a estrutura celular não é topologicamente estável, pois $Z > 4$, c) o dodecaedro regular, que também não preenche completamente o espaço e d) o caso limite em que $\langle n \rangle = 6$ e $f \rightarrow \infty$, isto é, um plano preenchido com hexágonos. Entre o tetraedro e o dodecaedro, este último é o que satisfaz mais eficientemente o requisito de preenchimen-

to do espaço e é desta forma que as ervilhas da experiência de Hales se aproximam quando submetidas à pressão (ver figura 1.3 (b)). Analisando do ponto de vista de uma rede dual, "pode-se" empacotar 5,1 tetraedros ao redor de um lado comum na rede direta, $\langle n \rangle = 5.1$ e, pela eq. (1.5), $\langle f \rangle = 13.4^1$. Estes são os valores médios apresentados por uma estrutura celular que preenche completamente um volume no espaço com células isotrópicas e isovolumétricas⁴. Flutuações nos volumes das células diminuem $\langle f \rangle$ e flutuações em ângulos (anisotropia) aumentam $\langle f \rangle$. Esta relação entre $\langle n \rangle$ e $\langle f \rangle$, por ser uma relação não linear entre valores médios, torna o tratamento de estruturas tridimensionais não trivial.

Para um sistema celular bidimensional todo o raciocínio anterior pode ser repetido com a vantagem de ser mais simples. O sistema bidimensional pode ser caracterizado pelo número de células C , de lados L e de vértices V . As células são, neste caso, polígonos, um lado é o segmento de reta que separa duas células e os vértices são os pontos onde os lados se encontram. A figura 1.5 representa estruturas celulares ordenadas formadas de a) células de 4 lados e b) células de 6 lados.

O número de coordenação Z é o número de lados que se encontram em cada vértice e a condição de estabilidade topológica ocorre para $Z = 3$ em duas dimensões. Na figura 1.6 temos um vértice com $Z = 4$ que, frente a pequenas perturbações, muda seu número de coordenação, mudando a topologia da estrutura.

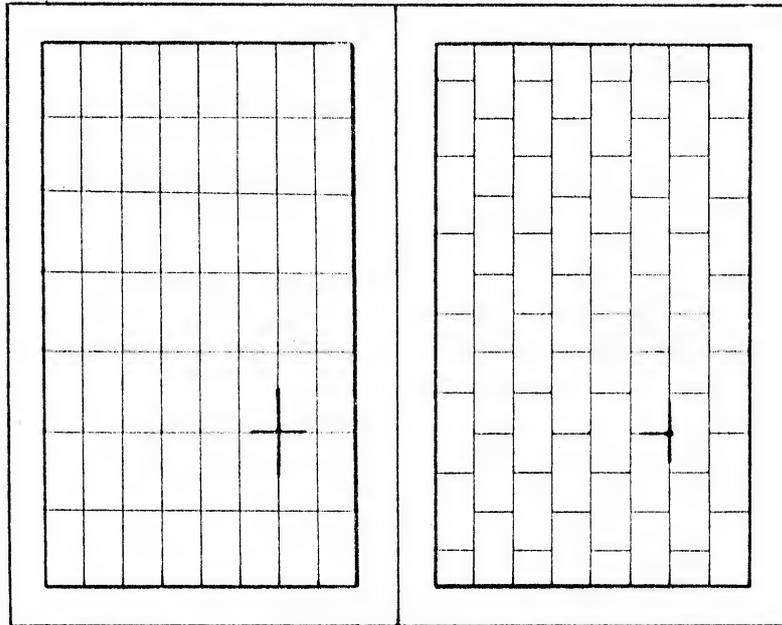


Fig. 1.5

Estruturas celulares bidimensionais ordenadas formadas por a) células de 4 lados (4 vizinhos); $Z = 4$ e b) células de 6 lados (6 vizinhos); $Z = 3$.

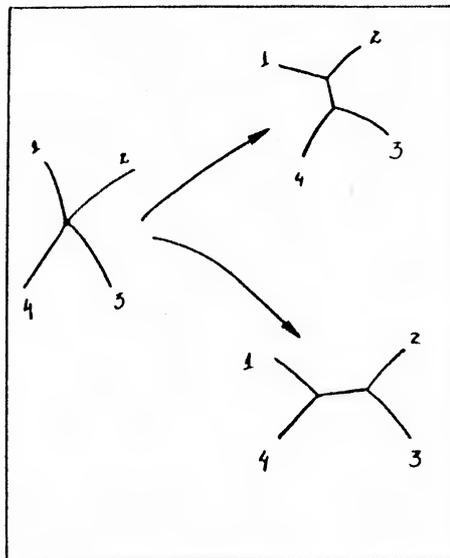


Fig. 1.6

Instabilidade topológica de um vértice com $Z > 3$ em 2D - qualquer perturbação no posicionamento de um lado varia a coordenação dos vértices.

A condição de Euler para uma estrutura celular bidimensional, isto é, a condição que permite que uma tal estrutura preencha completamente uma certa região do espaço bidimensional é

$$C - L + V = X, \quad (1.6)$$

onde X é um número que depende do espaço no qual a estrutura celular está inserida. Por exemplo, $X = 0$ para um espaço 2D com a topologia de um toro e $X = 1$ para o plano, quando a estrutura é infinita.

No caso de uma estrutura celular bidimensional topologicamente estável ($Z = 3$), temos que

$$3V = 2L, \quad (1.7)$$

pois em cada vértice convergem 3 lados que, por sua vez, conectam 2 vértices.

Como cada lado separa duas células, tem-se que

$$\sum n C_n = \langle n \rangle C = 2L \quad (1.8)$$

onde C_n é o número de células de n lados e $\langle n \rangle$ é o número médio de lados.

Substituindo as eqs. (1.7) e (1.8) na eq. (1.6) e usando $X = 1$, chega-se a

$$1 - \frac{\langle n \rangle}{6} = \frac{1}{C} \quad (1.9)$$

E, novamente, se a estrutura é formada de muitas células - isto é, $C \gg 1$ - a eq. (1.9) fica

$$\langle n \rangle = 6 \quad (1.10)$$

que é uma condição muito mais drástica que a equivalente em três dimensões, eq. (1.5), e também muito mais fácil de tratar pois não envolve uma relação não linear entre médias.

O tratamento teórico de estruturas celulares em três dimensões é bem mais difícil e uma das razões foi citada no parágrafo anterior. Experimentalmente, também a observação de estruturas 3D é mais complexa. Para os grãos metalúrgicos, por exemplo, uma técnica largamente utilizada é a observação de seções bidimensionais através da micrografia. Neste caso, embora o sistema em si seja 3D, observam-se e estudam-se estruturas bidimensionais. Devido a este fato aliado à maior simplicidade nos cálculos, no que segue vamos nos ater principalmente a estruturas bidimensionais.

1.2 - Processos Possíveis em Estruturas Topologicamente Estáveis em Duas Dimensões

Para sistemas celulares bidimensionais existem certas transformações que as células podem sofrer que modificam C , C_n , L e V , mas ainda assim o número de coordenação permanece $Z = 3$ e o valor médio do número de lados, $\langle n \rangle = 6$. Estas transformações são de grande importância na descrição destes sistemas através do Princípio de Máxima Entropia⁵ como será dis-

cutido nos capítulos seguintes.

A nomenclatura utilizada aqui para estes processos é a sugerida por D. Weaire e N. Rivier ¹. As transformações são as seguintes:

1.2.1 - Processos T_1

Os processos T_1 estão ilustrados na figura 1.7. Nestes processos um lado diminui e desaparece, para ser substituído por outro, de tal maneira que células adjacentes trocam de vizinhos. Apenas durante a transição aparece um vértice com número de coordenação $Z = 4$ (topologicamente instável). O processo inverso a T_1 , \bar{T}_1 , é também uma transformação do tipo T_1 .

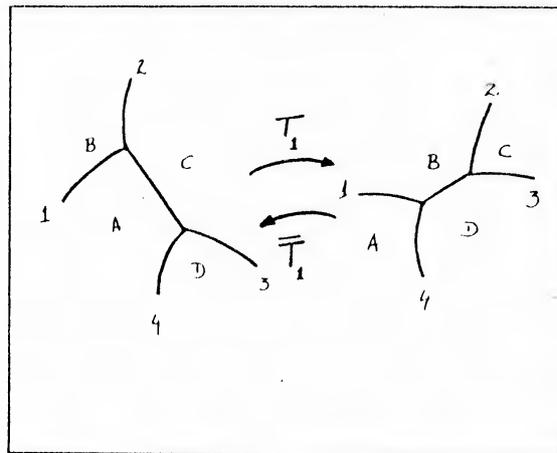


Fig. 1.7

Processos T_1 e \bar{T}_1 . Anteriormente ao processo T_1 , as células A e C são vizinhas. Após o processo B e D, tornam-se vizinhas.

As células A e C, da figura 1.7, perdem um lado enquanto que as células B e D ganham um lado durante o processo T_1 . Assim o número total de lados L e o número total de células

C permanecem constantes, mantendo $\langle n \rangle = 6$, a condição de Euler.

1.2.2 - Processos T_2

O processo T_2 é o desaparecimento de células de três lados, como mostra a figura 1.8. Neste processo a estrutura perde uma célula, três lados e dois vértices. O processo inverso a T_2 , \bar{T}_2 , é o aparecimento de uma nova célula de 3 lados.

Segundo alguns autores ¹, células com $n > 3$ podem somente desaparecer passando por processos T_1 de tal maneira que tenham seu número de lados reduzidos a três e depois sofrendo T_2 . Já Glazier ⁶ e colaboradores observaram células com $n > 3$ desaparecerem abruptamente, mas neste caso trata-se do processo inverso a T_3 , discutido a seguir.

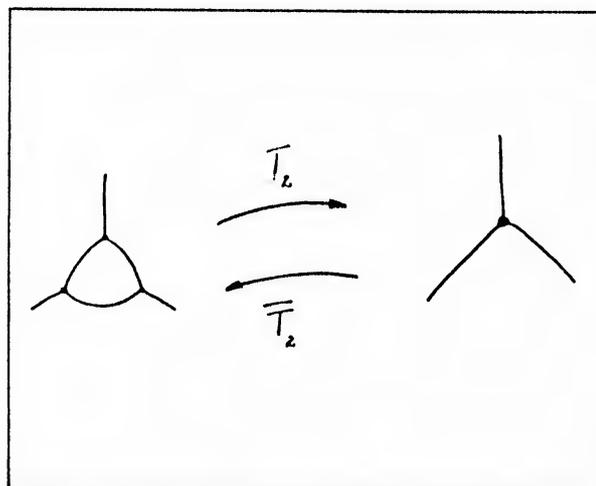


Fig. 1.8

T_2 e \bar{T}_2 - processos responsáveis pelo desaparecimento ou surgimento de células de três lados. O vértice restante após T_2 é topologicamente estável.

1.2.3 - Mitose e Coalescência

O terceiro e último processo, T_3 , ocorre quando uma célula divide-se, como mostra a figura 1.9. Este processo poderia ser visto como um processo contínuo de \bar{T}_2 (surgimento de uma célula de 3 lados) seguido de processos T_1 . No entanto, quando uma célula biológica divide-se — daí o nome "Mitose" — o processo é descontínuo.

O processo inverso à Mitose, \bar{T}_3 , é a coalescência e ocorre sempre que duas células se unem numa só, resultando no desaparecimento de células com $n \geq 3$. Este fenômeno é comum em crescimento normal de grãos de um agregado metalúrgico.

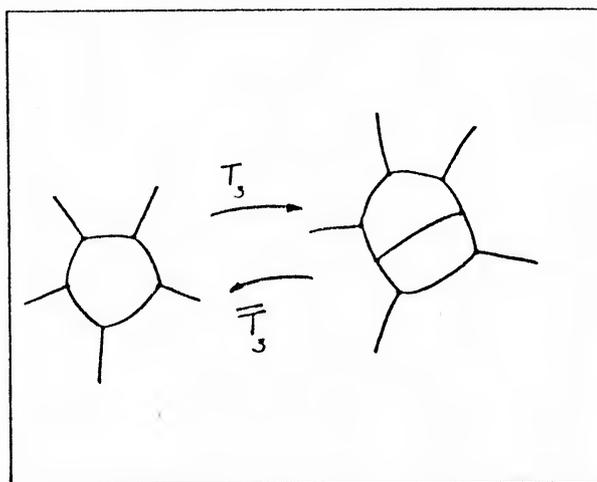


Fig. 1.9

Mitose (T_3) e Coalescência (\bar{T}_3). A mitose é um processo comum em tecidos biológicos, enquanto que a coalescência é freqüente em crescimento de grãos metalúrgicos.

1.3 - A caracterização de Estruturas Celulares Bidimensionais

Existem na literatura alguns trabalhos experimentais ou simulações numéricas de estruturas celulares aleatórias bidimensionais. Para o estudo e caracterização destas estruturas foram utilizadas algumas definições estatísticas, a maioria das quais vamos apresentar a seguir.

As várias células de um sistema bidimensional podem ser caracterizadas pelo seu número de lados (número de vizinhos), pela sua área e perímetro, ou pelo comprimento de seus lados e ângulos entre os lados. O estado de um sistema é caracterizado por uma função distribuição que indica o peso relativo do valor de cada variável. Assim, vamos definir duas destas distribuições, as mais citadas na literatura, que serão úteis na compreensão dos aspectos gerais das estruturas celulares desordenadas.

1.3.1 - A distribuição de número de lados W_n .

A fração de células com n lados existentes num sistema é denotada por W_n . Esta distribuição é discreta e obedece às equações seguintes:

$$\sum_{n=3}^{\infty} W_n = 1 \quad (1.11)$$

$$\sum_{n=3}^{\infty} W_n n = 6 \quad (1.12)$$

A eq. (1.11) é apenas a normalização da função W_n e o

somatório começa em $n = 3$ porque o triângulo é o polígono com menor número de lados. A eq. (1.12) traduz a condição de Euler para sistemas topologicamente estáveis ($Z = 3$).

Os momentos da distribuição W_n são definidos como

$$\mu_k = \sum_{n=3}^{\infty} W_n (n-6)^k \quad (1.13)$$

As eqs. (1.11) e (1.12) correspondem aos momentos $\mu_0 = 1$ e $\mu_1 = 0$ respectivamente. Diferentes sistemas celulares ou diferentes estágios de um mesmo sistema podem diferir nos valores de μ_k com $k \geq 2$. Em especial, μ_2 nos fornece uma medida da largura da distribuição W_n ao redor do valor médio $\langle n \rangle = 6$ e é uma quantidade significativa dependendo do sistema estudado.

1.3.2 - A distribuição das áreas, $\phi(a)$.

A fração das células com área a existentes no sistema é denotada por $\phi(a)$. Esta função distribuição obedece à condição de normalização,

$$\int_0^{\infty} da \phi(a) = 1 \quad (1.14)$$

e, sendo η a área média,

$$\int_0^{\infty} da a \phi(a) = \eta. \quad (1.15)$$

O valor médio da área, $\bar{\eta}$, pode ser visto como uma medida da escala do sistema. Os momentos da distribuição $\phi(a)$ são definidos como

$$M_k = \int_0^{\infty} da \phi(a) (a - \bar{\eta})^k \quad (1.16)$$

É claro que $M_0 = 1$ e $M_1 = 0$.

1.4 - Exemplos de Estruturas Celulares Bidimensionais

Existem muitos sistemas bidimensionais, ordenados ou não, na natureza. Vamos apresentar alguns exemplos, discutindo sua caracterização com base nas funções distribuição definidas na seção 1.3.

1.4.1 - A Estrutura Ordenada Bidimensional - O favo de mel perfeito

No favo de mel perfeito todos os vértices apresentam $Z = 3$, sendo portanto uma estrutura topologicamente estável. A figura (1.10) apresenta um esquema do favo de mel.

Nesta estrutura todas as células são hexágonos regulares idênticos. Os segundos momentos, μ_2 e M_2 , das distribuições em n , número de lados e a , área, são zero. Outras estruturas regulares também podem apresentar μ_2 e M_2 nulos. todas formadas de células de 6 lados e de áreas idênticas. No entanto, se os hexágonos são regulares, a razão de área por perímetro é a

maior possível e, portanto, para o preenchimento de uma dada superfície, são necessárias menos células no caso de hexágonos regulares. Assim, a estrutura ordenada que minimiza as paredes intercelulares é o favo de mel.

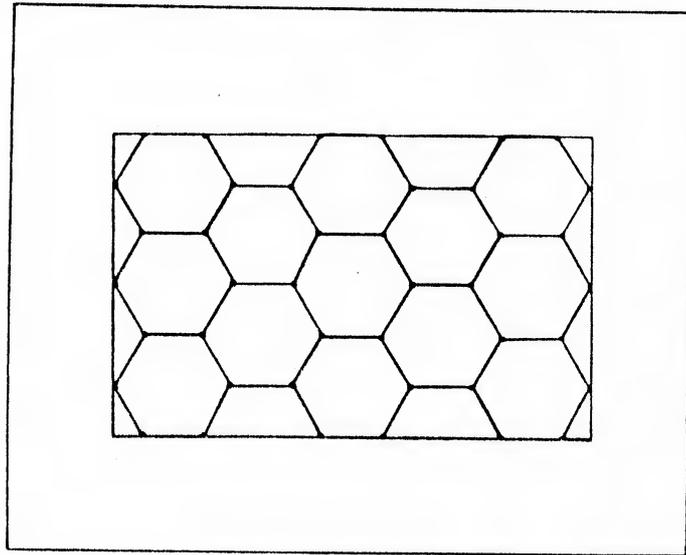


Fig. 1.10

O Favo de Mel – A mais uniforme estrutura bidimensional topologicamente estável.

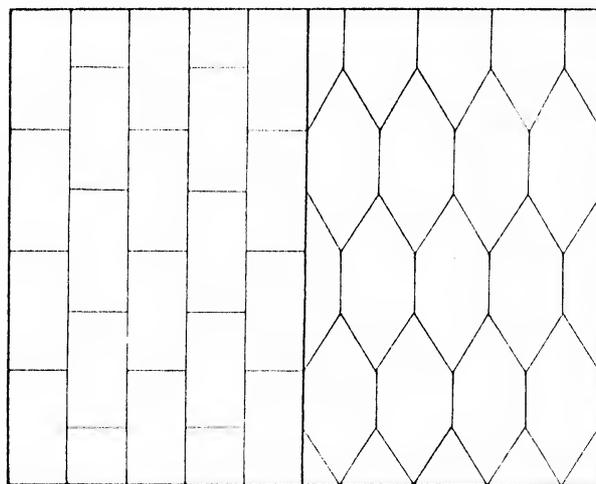


Fig. 1.11

Estruturas celulares ordenadas para as quais todas as células apresentam mesma área e $n = 6$ ($M_2 = 0$ e $M_2 = 0$).

Para qualquer uma das estruturas das figuras (1.10) e (1.11), sendo η a área das células, temos que as distribuições W_n e $\phi(a)$ são

$$W_n = d_{n,6} \quad (1.17a)$$

$$\phi(a) = d(a-\eta) \quad (1.17b)$$

1.4.2 - A Espuma de Sabão Bidimensional

Uma espuma de sabão pode ser formada com uma solução de água e sabão colocados entre duas placas. Os trabalhos de Smith ⁷, Aboav ⁸ e, mais recentemente, Glazier e colaboradores ⁶ nos fornecem vários dados a respeito desta estrutura e sua evolução.

Na figura (1.12) vêem-se vários estágios da evolução com o tempo de uma espuma de sabão. Estas figuras foram tiradas de algumas fotografias do sistema estudado por Smith ⁷ e, posteriormente por Aboav ⁸. Pode-se observar a evolução no tempo sofrida pela espuma. Inicialmente há muitas e pequenas bolhas, sendo a maioria delas de 6 lados. À medida que o tempo passa, os valores de μ_2 e M_2 , que medem a dispersão em número de lados e em área (ver eqs. (1.13) e (1.16)), vão aumentando.

Na figura (1.13) está graficada a fração de bolhas com n lados, W_n , versus n , para diversos estágios da evolução da es-

puma da figura (1.12). Inicialmente W_n é diferente de zero apenas para $3 \leq n \leq 9$ e a distribuição é simétrica ao redor de $\langle n \rangle = 6$. Para esta situação (figura (1.13 a)), $\mu_2 = 0,62^8$, valor relativamente pequeno, que indica que quase todas as células são hexagonais. A distribuição é assimétrica quando surgem células com $n \geq 10$, mas o valor médio $\langle n \rangle = 6$ deve ser mantido para satisfazer a condição de Euler.

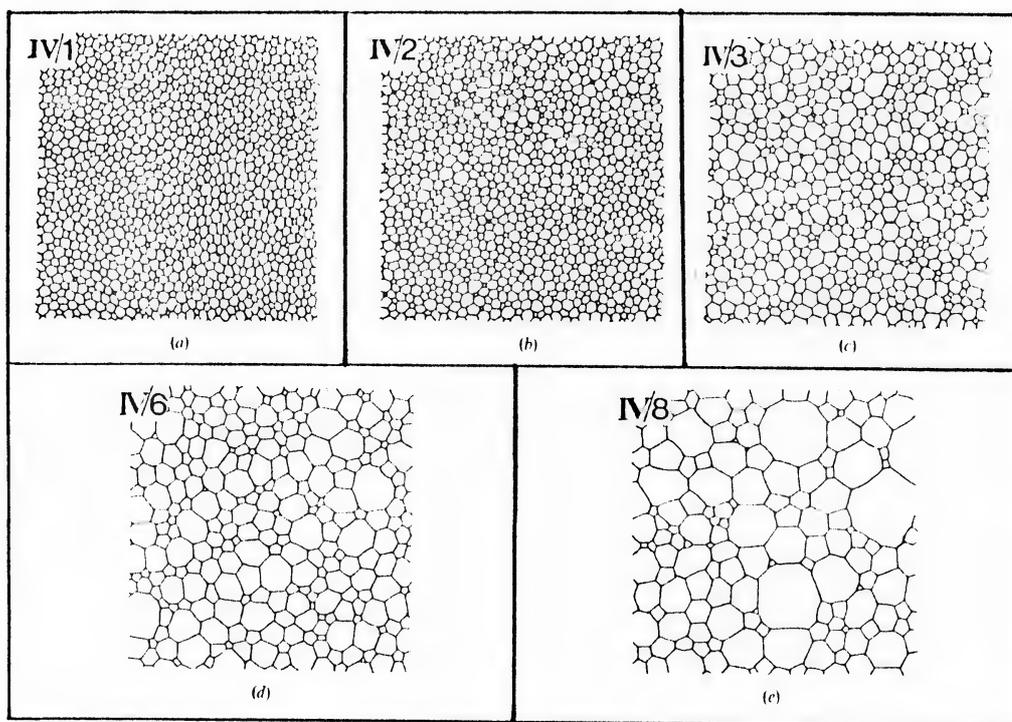


Fig. 1.12

Diferentes estágios da evolução da espuma bidimensional (ref. 8)

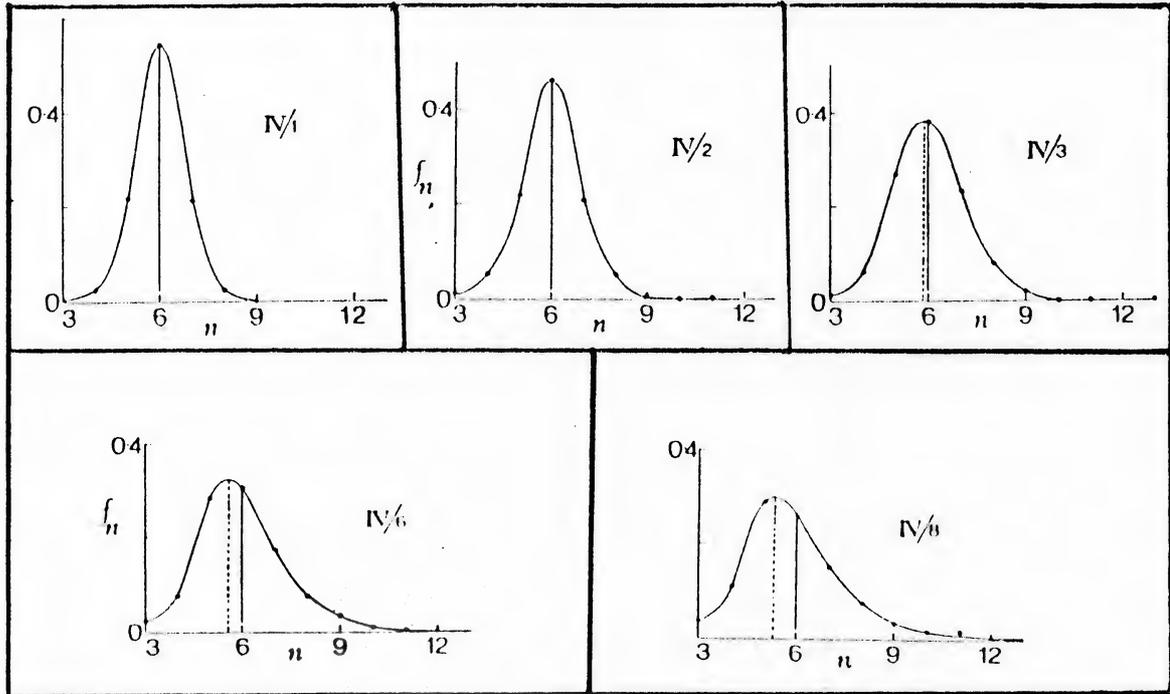


Fig. 1.13

As distribuições W_n para os estágios dos sistemas da Fig. 1.12 (ref. 8)ⁿ

Da distribuição do número de células com n lados da espuma de sabão, W_n , pode-se observar que ela obedece a uma relação obtida experimentalmente por Aboav para grãos de cerâmica (MgO)². Esta relação, conhecida como lei de Aboav-Weaire, estabelece que, sendo m_n o número médio de lados das células vizinhas a uma célula de n lados, então

$$m_n = 5 + \frac{6}{n} \quad (1.18)$$

onde B é um parâmetro que varia de sistema para sistema e está relacionado com μ_2 via a regra de soma de Weaire ⁹:

$$\sum_{n=3}^{\infty} W_n n m_n = \mu_2 + \langle n \rangle^2 \quad B = \mu_2 + \langle n \rangle^2 - 30 \quad (1.19)$$

A figura (1.14) mostra o gráfico de $m_n \cdot n$ versus n para as bolhas de sabão do sistema estudado por Aboav. A lei Aboav-Weaire parece ser bastante geral, como provam os resultados experimentais para bolhas de sabão ⁸, grãos em cerâmica ² e as simulações numéricas de crescimento normal de grãos metalúrgicos ^{10 11 12}, e da evolução da espuma de sabão.

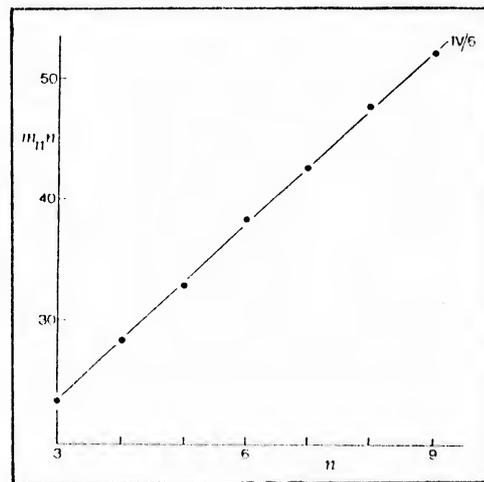


Fig. 1.14

A Lei de Aboav-Weaire para a espuma de sabão bidimensional. Os dados da figura referem-se ao sistema das figuras (1.12 d) e (1.13 d) (ref. 8).

A dinâmica local de espumas de sabão foi obtida por von Neumann¹³. A espuma é uma estrutura celular que tende à configuração de menor perímetro total, isto é, a mínima soma dos perímetros de todas as células. Isto acontece porque a ener-

gia é acumulada nas paredes das bolhas devido à tensão superficial¹⁴. Para que todos os vértices estejam em equilíbrio é preciso que os três ângulos formados pelos lados que se encontram em um mesmo vértice sejam de 120° . Os lados das células curvam-se, então, para garantir a estabilidade dos vértices. Assim, células com $n < 6$ apresentam, em média, lados convexos, enquanto que células com $n > 6$ apresentam lados côncavos. Esta curvatura das paredes das bolhas torna-se possível devido à diferença de pressão entre as duas bolhas vizinhas, como mostra a figura 1.15.

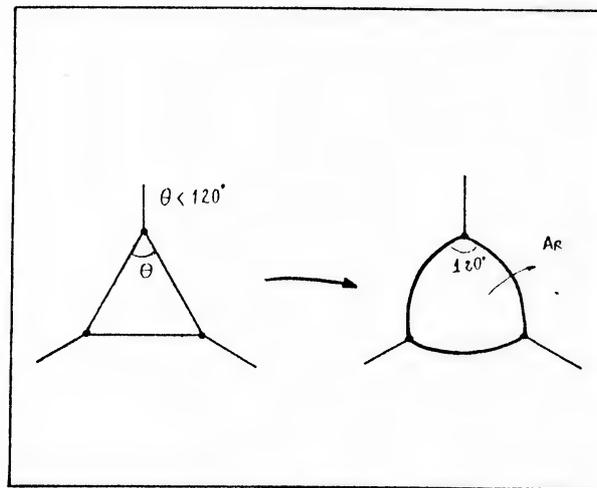


Fig. 1.15
Difusão intercelular (ref. 1).

Como as paredes das bolhas não são totalmente impermeáveis, ocorre difusão de ar das bolhas com $n < 6$ para bolhas com $n > 6$. Isto leva à lei de von Neumann: "a taxa de crescimento de uma célula é proporcional ao seu número de lados menos seis". Glazier e colaboradores⁶, num trabalho experimental, observaram que a taxa média de evolução da área das células de n lados é proporcional ao número de lados menos seis, embora individualmente bolhas com mesmo número de lados possam apresentar taxas de crescimento diferentes.

Além da evolução no tempo do tamanho das células, observa-se também o crescimento de μ_2 , isto é, a dispersão em número de lados aumenta. Nos resultados de Aboav ⁸, a estrutura evolui até um valor $\mu_2 \approx 3$ e, após um período inicial, μ_2 evolui linearmente com d , a intersecção linear, isto é, o comprimento médio dos segmentos nos quais linhas retas de direção aleatória são divididas quando interceptadas pelos lados das células. A quantidade d , ou intersecção linear, dá uma medida do diâmetro típico das células e cresce com o tempo. Os resultados de Aboav quanto à evolução de μ_2 são mostrados na figura 1.16.

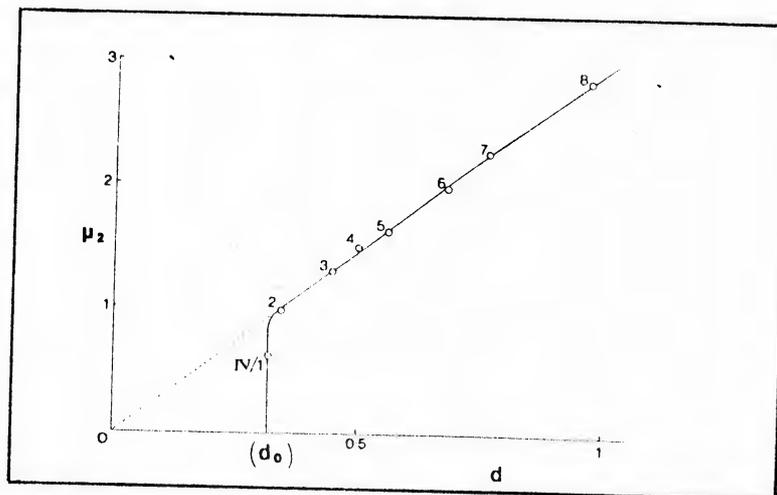


Fig.1.16

Variação de μ_2 com a intersecção linear d para o sistema das figuras (1.12). (ref. 8)

Nas figuras (1.12) pode-se observar que a evolução se dá desde um estado razoavelmente ordenado (fig. b), com pequenos valores de μ_2 e M_2 , até um estado desordenado (figura C). A desordem é homogênea, no sentido em que não existem regiões ordenadas no meio de regiões desordenadas. Por outro lado, Glazier pesquisou a dependência da evolução das espumas com a desordem do estado inicial. As figuras (1.17) e (1.18) mostram dois sistemas com diferentes configurações iniciais.

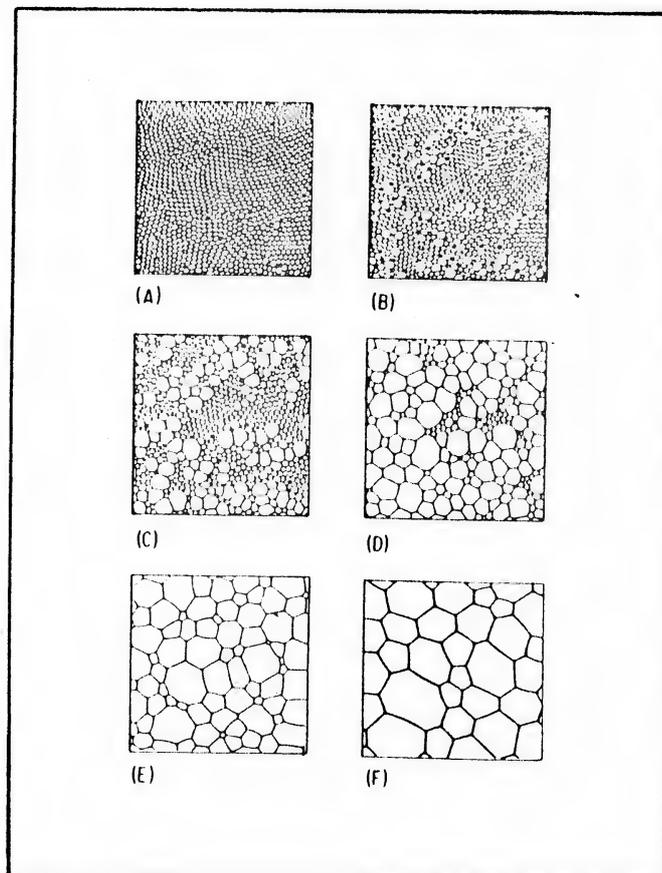


Fig. 1.17

A evolução de um sistema que apresenta inicialmente baixo valor de μ_2 (ref. 6).

Quando o sistema inicial é suficientemente ordenado (fig. 1.17), a evolução ocorre a partir de núcleos de desordem que se alastram pelo sistema. Pode-se observar então, regiões bastante ordenadas, isto é, com pequena dispersão em área e número de lados (pequenos μ_2 e M_2) e regiões desordenadas (altos μ_2 e M_2). As regiões desordenadas crescem às expensas das regiões ordenadas, até que tomam todo o sistema. As regiões ordenadas, enquanto existem, parecem não evoluir, mantendo constantes os valores de d , μ_2 e M_2 .

Quando o sistema inicial é suficientemente desordenado (fig. 1.18), a evolução se dá de forma homogênea, nos moldes do sistema observado por Aboav ⁸.

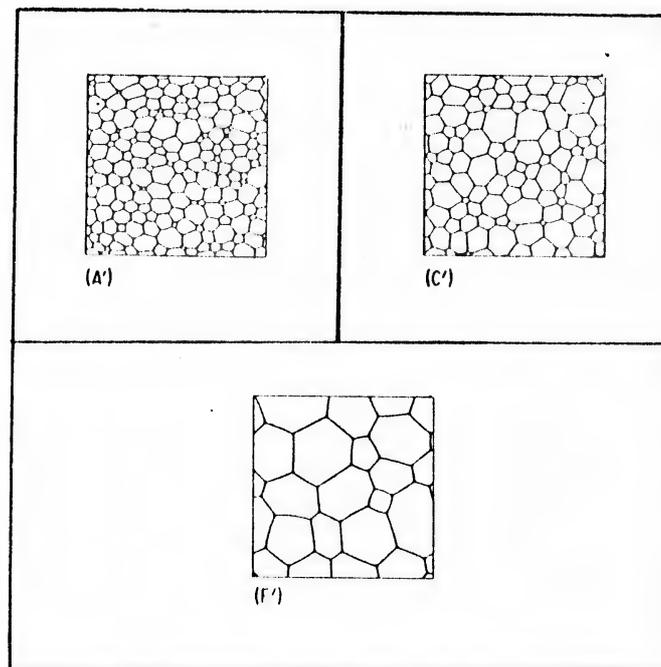


Fig. 1.18

A evolução de um sistema inicialmente desordenado. O tempo da evolução corresponde ao da figura (1.17) conforme as letras. (ref. 6)

Os mesmos autores⁶ estudaram ainda a dependência da área média das células de n lados com n . Os seus resultados, para o sistema da figura (1.17) estão graficados na figura (1.19). A dependência não é linear, como sugerida por Lewis¹⁵. A lei de Lewis e suas consequências serão discutidas em mais detalhes no capítulo 2.

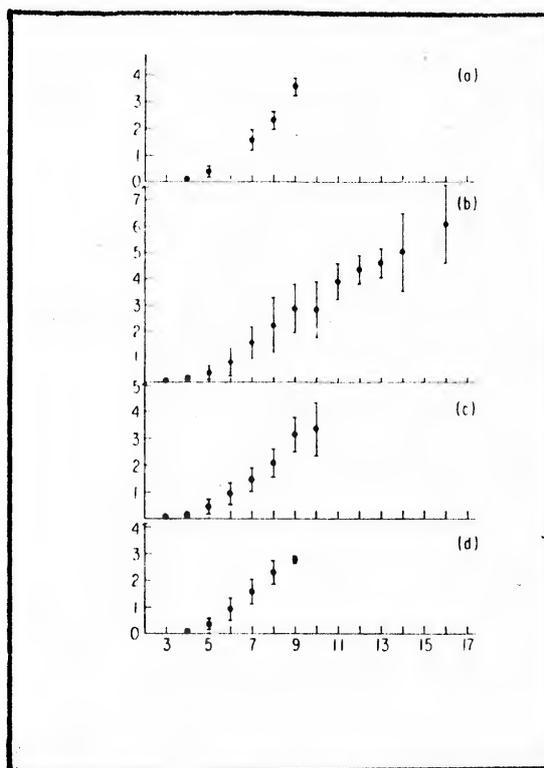


Fig. 1.19

A dependência de $\langle a_n \rangle / l_1$, a área média das células de n lados (normalizada) versus n , como obtido por Glazier et alii⁶, para o sistema da fig. (1.17), em diferentes estágios de evolução.

Assim, uma espuma de sabão bidimensional é uma estrutura celular aleatória que evolui no tempo, variando as distribuições W_n e ϕ (a) no sentido de aumentar as dispersões, enquanto que a área média e a intersecção linear aumentam com o tempo. Isto significa que, numa determinada superfície, o

número total das células e o perímetro total na estrutura diminuem, reduzindo a energia acumulada nas paredes das células. Esta evolução ocorre devido à difusão intercelular e às transformações elementares descritas na seção 1.2, sempre obedecendo à correlação entre m_n e n dada pela lei de Aboav-Weaire (eq. 1.18), que garantem a microreversibilidade e o equilíbrio estrutural. Estas condições permitem aplicar o Princípio de Máxima Entropia⁵ para o estudo destes sistemas no modelo de Rivier^{14 14 16} e nos trabalhos nos quais o formalismo da Mecânica Estatística¹⁷ é utilizado, como veremos nos capítulos seguintes.

1.4.3 - Grãos em Agregados Metalúrgicos e Cerâmicas

A estrutura granular em metais e cerâmicas é outro exemplo de sistemas celulares aleatórios. Para filmes finos o sistema pode ser considerado bidimensional e mesmo estruturas tipicamente tridimensionais podem ser analisadas a partir de suas seções bidimensionais¹⁸. A similaridade existente entre a espuma de sabão e os grãos metalúrgicos (compare a fig. (1.2a) com as figuras (1.12) e (1.18)) reside principalmente em duas características comuns a estas duas estruturas: a) preenchimento do espaço plano bi ou tridimensional, satisfazendo às condições de Euler e b) são sistemas que armazenam energia nas paredes das células; a cinética de crescimento das células se dará no sentido de minimizar o comprimento (ou superfície em 3D) total das interfaces.

As estruturas são similares, porém não idênticas. As bolhas de sabão são isotrópicas quanto à tensão superficial nas paredes. Os grãos metalúrgicos, por sua vez, podem apresentar diferentes energias nos contornos de grão, dependendo da orientação relativa dos microcristais que formam células vizinhas. Além disso, existem vários mecanismos responsáveis pelo crescimento de grãos; difusão de átomos dentro de grãos, ao longo dos contornos de grãos e através dos contornos de grãos. A situação é então bastante complexa. Existem muitos trabalhos dedicados a crescimento normal de grãos; por exemplo, Hillert¹⁸, Louat²⁰, Rhines e Craig²¹, Kurtz e Carpay¹⁸, Burke³¹, Feltham³² e mais recentemente Pande³⁸ e Chen³⁹, desenvolveram teorias sobre este assunto.

O crescimento normal de grãos, ou seja, o aumento do tamanho, ocorre durante o tratamento térmico ("annealing") depois da primeira recristalização. Existe uma certa homogeneidade no tamanho de grãos, no sentido de que o tamanho máximo é cerca de três vezes o tamanho médio dos grãos. No "annealing" isotérmico observa-se que

$$\bar{R} = k t^n, \quad (1.20)$$

onde \bar{R} é o raio médio dos grãos, t , o tempo e k , uma constante cuja dependência com a temperatura é do tipo de Arrhenius, isto é, é proporcional a $e^{-A/T}$, onde A é uma constante e T , a temperatura. O expoente n , nos experimentos, é em geral, menor que 0,5 e os valores mais frequentes estão por volta de 0,4.

Nos trabalhos teóricos de Hillert ¹⁹ e Louat ²⁰ o valor do expoente n é 0,5. Numa simulação numérica, Anderson et alii¹⁰ mostraram que para um grão inserido em uma matriz uniforme o valor do expoente n é realmente 0,5 mas que, quando se considera explicitamente o número de lados dos grãos, isto é, que os grãos evoluem em uma estrutura celular em que as propriedades da vizinhança de cada célula não são descritas por valores médios, a dependência de \bar{R} com o tempo concorda bastante bem, segundo os autores, com os resultados experimentais, $n \approx 0,37$. Tudo isto leva a crer que o valor de n obtido por Hillert ¹⁹ e Louat ²⁰ seja consequência da suposição de que o meio no qual o grão está inserido é uniforme, isto é, aproximação de campo médio.

Nos trabalhos de Rhines e Craig ²¹ e de Kurtz e Carpay¹⁸, a topologia é levada explicitamente em conta, mas a distribuição log normal é assumida a priori. Nestes trabalhos os valores de n obtidos estão entre 0,33 e 0,43.

Um outro aspecto experimental refere-se ao valor de \bar{R} para o qual, a uma dada temperatura, os grãos interrompem o crescimento:

$$\bar{R}_{\text{máx}}^{1/2} = C (T - T_0) \quad , \quad T > T_0 \quad (1.21)$$

onde C e T_0 são constantes. Este valor máximo parece acontecer devido à existência de defeitos ou impurezas que impedem a necessária difusão atômica para o crescimento e rearranjo dos grãos ^{1 22}.

1.4.4 - O Modelo CRN (Continuous Random Network)

No modelo CRN (Continuous Random Network) a estrutura de substâncias covalentes é representada graficamente por uma rede cujos sítios, representando os átomos ou moléculas, estão ligados por segmentos de retas, que correspondem às ligações covalentes. À essa representação gráfica da estrutura chamamos de grafos ³. Existem substâncias, simples ou compostas, que formam camadas de tal maneira que seus grafos são bidimensionais, como o grafite, As_2S_3 e As_2Se_3 . A figura (1.20a) apresenta o grafo do grafite: uma rede hexagonal como o favo de mel. O grafo covalente de compostos binários do tipo A_2B_3 pode ser obtido a partir do grafo do grafite por uma operação de decoração ³, como mostra a figura (1.20b). Os grafos

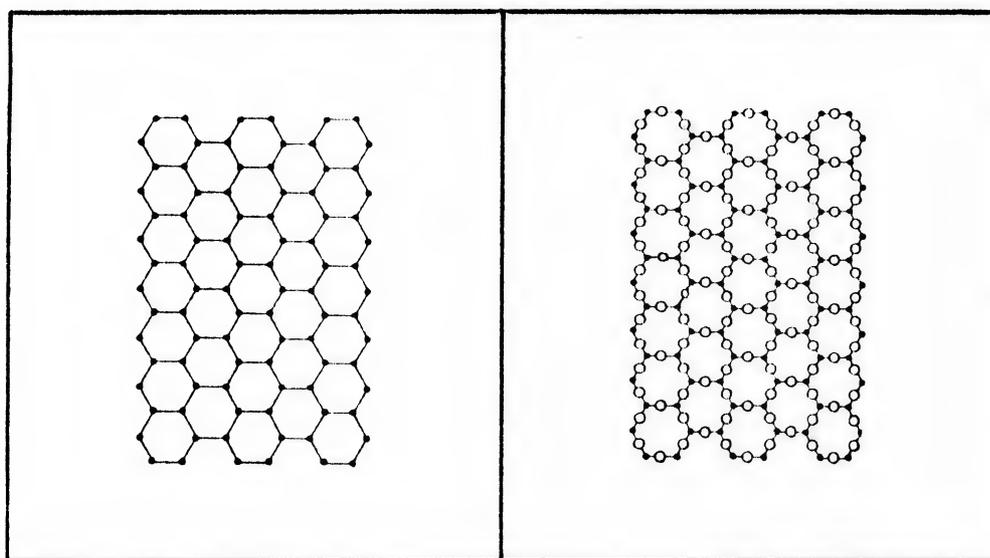


Fig. 1.20

a) O grafo do grafite e b) o grafo do grafite decorado, que descreve a estrutura do As_2S_3 ou As_2Se_3 cristalinos (ref. 3).

da figura (1.20) podem ser considerados como estruturas celulares bidimensionais ordenadas: cada átomo de Carbono, no caso do grafite ou de As no caso de As_2S_3 ou As_2Se_3 representam um vértice e as ligações (incluindo o átomo de S ou Se no caso b) são associadas aos lados das células. São sistemas celulares idênticos ao favo de mel.

No entanto, é possível mostrar que, admitindo uma variação de 10% nos ângulos e nos comprimentos dos lados ao redor dos valores de equilíbrio, pode-se obter uma estrutura estatisticamente homogênea, sem ligações não pareadas e sem flutuações significativas na densidade ³, como mostram as figuras (1.21a e b). Neste caso, a estrutura celular é desordenada e aparecem células (anéis) não hexagonais. Para substâncias puras, o número de lados das células varia entre 5 e 7, isto é, formam-se anéis de 5, 6 e 7 lados. No caso das substâncias binárias, como os lados podem "curvar-se", isto é, a ligação do átomo B (S ou Se) pode absorver a variação em ângulo, a dispersão em n é maior (n_2 será mais alto).

Estas estruturas celulares apresentam características diferentes daquelas verificadas em espumas e grãos metalúrgicos, principalmente no que se refere à evolução temporal e aos termos de energia.

Os modelos CRN aplicam-se também a estruturas amorfas cujos grafos são tridimensionais, como por exemplo, silício, germânio e compostos amorfos. Este modelo reproduz bastante bem

as funções distribuição radial (RDF) obtidas experimentalmente para, por exemplo, o Germânio amorfo e SiO_2 - amorfo, porém a caracterização destas estruturas como sistemas celulares não é direta porque existe ambigüidade na definição das faces e células.

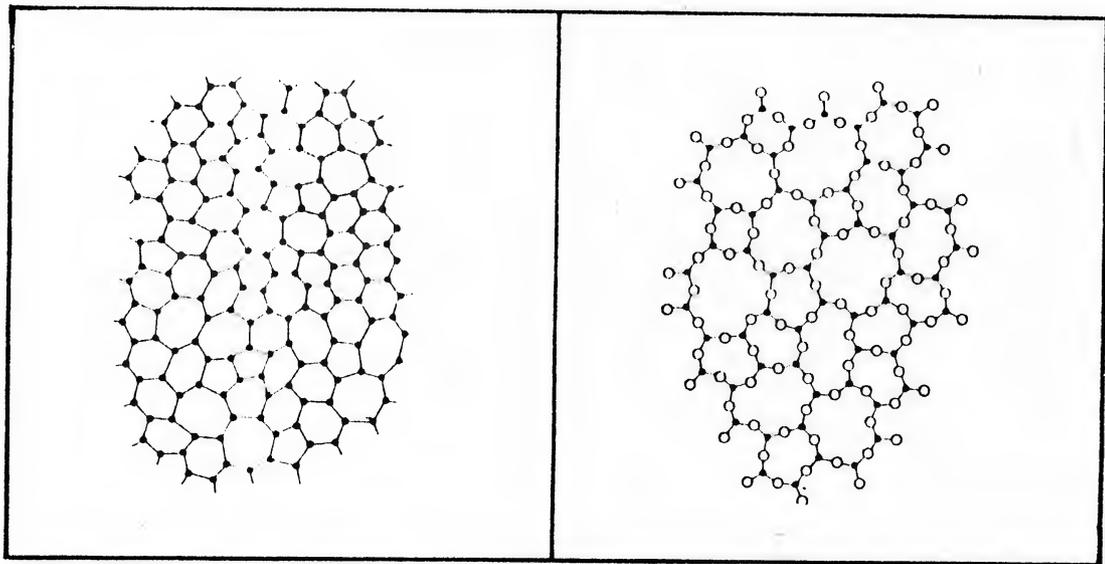


Fig. 1.21

a) O grafo covalente de uma substância pura não cristalina e b) de uma substância binária.

Concluída esta rápida revisão de estruturas aleatórias, no capítulo 2 discutiremos modelos teóricos que estudam estas estruturas e, a seguir, apresentaremos os resultados obtidos em simulações numéricas para grãos metalúrgicos e bolhas de sabão.

2 - REVISÃO SOBRE MODELOS TEÓRICOS E SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

2.1 - Introdução

Os dois sistemas celulares aleatórios bidimensionais mais estudados são as seções planas de agregados metalúrgicos e cerâmicas e as espumas de sabão. Vamos nos deter aqui em dois enfoques diferentes: os modelos teóricos e as simulações numéricas. Em primeiro lugar, discutimos o modelo teórico de Rivier^{1 4 14 16}, que se baseia no Princípio de Máxima Entropia⁵ e os cálculos de Marder²³. A seguir, as simulações numéricas de M. P. Anderson e colaboradores^{10 11} e de D. Weaire e J. P. Kermode¹². Tanto no modelo teórico como nas simulações os aspectos topológicos foram levados em conta, isto é, a forma dos grãos ou bolhas (números de lados) foi considerada como fator importante na evolução das células e, portanto, de toda a estrutura. Os resultados das simulações concordam muito bem com os experimentos. O modelo teórico de Rivier, embora apresente discrepâncias, indica o caminho a ser seguido para a descrição destes sistemas.

2.2 - Os Modelos Teóricos

2.2.1 - O Modelo de Rivier

Existem muitos exemplos na natureza de estruturas celulares aleatórias bidimensionais, alguns dos quais foram discutidos no capítulo anterior. Estas estruturas são topologicamente estáveis ($Z = 3$) e homogêneas. Por homogêneas entende-se a característica de que duas porções de uma mesma estrutura não são distinguíveis, embora estas duas porções não possam ser exatamente justapostas (princípio cosmológico).

A homogeneidade é traduzida no fato de que existem muitos conjuntos diferentes de células que podem preencher uma mesma superfície e ainda apresentar os mesmo valores médios como, por exemplo, o inescapável valor médio de número de lados, $\langle n \rangle = 6$, ou o valor médio da área das células, \bar{A} , ou, ainda, o valor do segundo momento da distribuição em n , μ_2 , etc. Cada um destes conjuntos de células pode ser considerado como um microestado diferente, todos pertencentes ao macroestado caracterizado por certos valores médios.

Além de homogêneas, estas estruturas parecem apresentar microreversibilidade, isto é, as transformações elementares que podem acontecer numa determinada estrutura (T_1, \bar{T}_1 e/ou T_2, \bar{T}_2 e/ou T_3, \bar{T}_3) conectam microestados que ainda apresentam os requisitos necessários ($\langle n \rangle = 6, Z = 3$) para o preenchimento completo de uma superfície plana. A microreversibi-

lidade é garantida pela lei de Aboav-Weaire, discutida no capítulo anterior.

Estas duas características, homogeneidade e microreversibilidade, permitem utilizar o Princípio de Máxima Entropia ^{1 5 14} para encontrar as funções distribuição pertinentes ao problema, isto é, as funções distribuição das variáveis aleatórias que descrevem os estados de uma célula. O Princípio de Máxima Entropia fornece um critério para determinar as distribuições de probabilidade a partir da informação parcial a respeito do sistema de interesse. Estas distribuições de probabilidade são as configurações de máxima entropia compatíveis com a informação que se tem do sistema (vínculos). Segundo E. T. Jaynes ⁵ a solução obtida a partir do Princípio de Máxima Entropia "*é a estimativa com menor grau de arbitrariedade possível a partir da informação dada, isto é, é a estimativa menos comprometida em relação à informação que falta*". Discutiremos este método com mais detalhes no capítulo 3.

O objetivo, então, é obter a configuração de máxima entropia, compatível com os vínculos impostos ao sistema. Faz parte das hipóteses, no entanto, a escolha a priori das variáveis aleatórias que descrevem o sistema e dos vínculos a serem impostos sobre estas variáveis.

As estruturas homogêneas aleatórias naturais, como bolhas de sabão, agregados metalúrgicos, tecidos biológicos, mo-

saicos, etc., são, de uma maneira geral, similares, a menos de um fator de escala. Naturalmente, as suas propriedades físicas, químicas ou biológicas são completamente diferentes entre si. A similaridade entre elas deve, então, ocorrer devido aos vínculos de preenchimento de um espaço plano, característica comum a todas estas estruturas. Esta constatação levou Rivier e seus colaboradores a procurar resolver o problema da Estrutura Celular Aleatória Ideal, isto é, aquela para qual os únicos vínculos existentes são as referentes ao preenchimento da superfície plana. Assim, procura-se a distribuição mais provável $\{p(n,a)\}$, onde $p(n,a)$ é a probabilidade de se encontrar uma célula com n lados e área a . Tal distribuição é aquela que maximiza a entropia^{14 5 14 16} definida como:

$$S = - \sum_{n=n_i}^{\infty} \sum_{a=b}^{\infty} p(n,a) \ln [p(n,a)], \quad (2.1)$$

onde n_i é o valor do menor número possível de lados apresentados pelas células na estrutura, $n_i \geq 3$ e b é o menor valor possível da área das células. A segunda variável aleatória a foi considerada como discreta e descreve a estrutura numa rede¹⁴, como nas simulações de Anderson e colaboradores^{10 11}. Os cálculos ficam simplificados com esta aproximação que é bastante boa se os valores típicos de área, isto é, os valores para os quais $p(n,a)$ é significativamente diferente de zero, forem bem maiores que qualquer valor típico de n .

A função distribuição $p(n,a)$ está sujeita aos vínculos seguintes:

$$\sum_{n=n_1}^{\infty} \sum_{a=b}^{\infty} \rho(n,a) a = \eta = A_0/C \quad (2.2)$$

$$\sum_{n=n_1}^{\infty} \sum_{a=b}^{\infty} \rho(n,a) n = 6 \quad (2.3)$$

A equação (2.2) corresponde ao preenchimento da área, onde A_0 é a área da superfície coberta pelas células e C , o número total de células existente na estrutura. Assim, $\eta = A_0/C$ é a área média das células. A equação (2.3) estipula que o valor médio de lados, $\langle n \rangle$, é seis, ou seja, é a condição de Euler para duas dimensões. Existe ainda uma possibilidade de correlação entre as variáveis aleatórias n e a ¹⁶. Esta correlação é traduzida, neste modelo, pela equação abaixo:

$$\sum_{a=b}^{\infty} \rho(n,a) (a - \langle a_n \rangle) = 0 \quad (2.4)$$

onde $\langle a_n \rangle$ é a área média das células de n lados.

A distribuição mais provável é, então

$$\rho(n,a) = \frac{\exp[-\lambda_1 a - \lambda_2 n - \lambda_3(n) (a - \langle a_n \rangle)]}{Z} \quad (2.5)$$

onde λ_1 , λ_2 e $\lambda_3(n)$ são multiplicadores de Lagrange associados aos vínculos, equações (2.2), (2.3) e (2.4), respectivamente, e Z é a constante de normalização.

Substituindo a equação (2.5) na equação (2.4), a determinação de $\lambda_3(n)$ é imediata e a equação (2.5) fica

$$\rho(n, a) = \frac{1}{Z} \left[1 + \frac{1}{\langle a_n \rangle - b} \right]^{\langle a_n \rangle - a} \exp(-\lambda_1 \langle a_n \rangle - \lambda_2 n) \quad (2.6)$$

e também,

$$Z = \sum_{n=n_1}^{\infty} X(n) \exp(-\lambda_1 a - \lambda_2 n) \quad (2.7)$$

e

$$X(n) = (\langle a_n \rangle - b + 1) \left(1 + \frac{1}{\langle a_n \rangle - b} \right)^{\langle a_n \rangle - b} \cong \exp(\langle a_n \rangle - b + 1). \quad (2.8)$$

Na equação (2.8), a aproximação é válida quando $\eta \gg b \gg 1$, isto é, no limite do contínuo.

A distribuição em número de lados pode ser obtida da equação (2.6):

$$W_n = \sum_{a=b}^{\infty} \rho(n, a) = \frac{X(n) \exp(-\lambda_1 \langle a_n \rangle - \lambda_2 n)}{Z} \quad (2.9)$$

A máxima entropia por célula é, então

$$S_{ME} = \ln Z + \lambda_1 \langle a_n \rangle + \lambda_2 \langle n \rangle \quad (2.10)$$

O valor máximo da entropia (equação 2.10) depende da função $\langle a_n \rangle$, que é a correlação entre as variáveis aleatórias a e n . Existem três multiplicadores de Lagrange: λ_1 , λ_2 e $\lambda_3(n)$. Se, por alguma razão, o número de multiplicadores de Lagrange for reduzido, a entropia pode crescer¹⁶. Dependendo da forma da correlação entre $\langle a_n \rangle$ e n isto pode acontecer¹⁶. Existem duas possibilidades para tal:

a) Não há correlação alguma, isto é, $\Lambda_3(n)$ é inoperante e $\langle a_n \rangle = A_0/C$. Neste caso a distribuição mais provável fica

$$p^0(n, a) = \frac{e^{-\lambda_1 a} e^{-\lambda_2 n}}{\sum_{a=b}^{\infty} \sum_{n=n_0}^{\infty} e^{-\lambda_1 a} e^{-\lambda_2 n}} \quad (2.11)$$

e a entropia,

$$\begin{aligned} S_{\text{máx}}^{(0)} &= \ln \left[\sum_{a=b}^{\infty} e^{-\lambda_1 a} \right] + n \lambda_1 + \ln \left[\sum_{n=n_0}^{\infty} e^{-\lambda_2 n} \right] + 6 \lambda_2 \\ &\equiv \ln (A_0/C - b + 1) \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde $O(1)$ são termos da ordem de grandeza da unidade. A dupla exponencial da distribuição (2.11) e a não correlação entre a e n não são observadas experimentalmente. Como veremos no capítulo 3 este resultado é decorrente de não ter sido considerado um vínculo não holonômico, de origem puramente geométrica, entre área, perímetro e número de lados das células.

b) A correlação é dada pela lei de Lewis¹⁴, isto é,

$$\langle a_n \rangle = \alpha (n - n_0) \quad (2.13)$$

onde α e n_0 são independentes de n e são típicos de cada estrutura. Pode-se relacionar α e n_0 em termos de um único parâmetro λ que, segundo os autores, estaria relacionado com o envelhecimento da estrutura¹⁴:

$$\alpha = \frac{A_0 \cdot \lambda}{C} \quad (2.14)$$

e

$$n_0 = 6 - \frac{1}{\lambda} \quad (2.15)$$

A distribuição em n fica

$$W_n^{(L)} = \frac{e^{-\alpha(n-n_0)} e^{-\gamma n}}{\sum e^{-\lambda_1 \alpha n_0}} \quad (2.16)$$

onde

$$\gamma = \lambda_1 \alpha + \lambda_2 \quad (2.17)$$

e

$$n_0 = n_0 + \frac{b-1}{\alpha} = \frac{b-1}{\alpha} \frac{[1 - (b-1)C/\Lambda_0]}{\lambda} \quad (2.18)$$

A máxima entropia pode então ser calculada:

$$\begin{aligned} S_{ME}^{(L)} &= 1 + \ln \alpha + \ln \left[\sum_{n=n_0}^{\infty} (n-n_0) \exp(-\gamma n) \right] + \delta T \\ &\approx \ln \left(\frac{\Lambda_0}{C} \cdot \lambda \right) + \theta(1) \quad (2.19) \end{aligned}$$

que é da mesma ordem de grandeza que $S_{ME}^{(0)}$, eq. (2.10).

A correlação dada pela lei de Lewis, eq. (2.13), foi primeiramente obtida por Lewis¹⁵ em suas observações em tecidos biológicos não diferenciados e, aparentemente, também é apresentada por redes de Voronoi bidimensionais, cujos centros celulares foram localizados aleatoriamente segundo a distribuição de Poisson²⁴, mas não é observada em bolhas de sabão⁶, agregados metalúrgicos², ou em simulações numéricas destas estruturas^{10 11 12}, embora a distribuição $W_n^{(L)}$ dada pela eq. (2.16) esteja em boa concordância com os experimentos, segundo o autor.¹⁴

N. Rivier considera a Lei de Lewis como a equação de esta-

do da estrutura celular aleatória ideal porque, sujeitando o sistema a vínculos exclusivamente topológicos e de preenchimento do espaço, esta lei é a correlação entre as variáveis aleatórias a e n que reduz a dimensão do espaço dos multiplicadores de Lagrange ¹⁶, tornando o sistema menos vinculado e, portanto, aumentando a entropia.

A lei de Lewis não é observada em agregados metalúrgicos: o raio médio dos grãos de n lados é proporcional a n , o que implica que o perímetro médio dos grãos deve depender linearmente do número de lados. A isto se alia o fato de que, nestes sistemas, a energia é acumulada nos contornos de grão. Para tratar destes sistemas, Rivier incorporou mais uma variável aleatória - o perímetro. Na realidade esta variável é necessária para descrever o estado das células, pois células de mesma área e número de lados podem apresentar perímetros diferentes e, neste caso em que a energia de interação depende do perímetro, energias diferentes.

Assim, para a descrição destes sistemas é necessário obter-se a função $\rho(n, a, p)$, associada à probabilidade de se encontrar uma célula de n lados, área a e perímetro p . O cálculo é feito sobre uma rede, como nos cálculos anteriores, com os somatórios começando em n_i (≥ 3), b e c , para as variáveis n , a e p respectivamente. Os vínculos, neste modelo são:

$$\sum_{n=n_i}^{\infty} \sum_{p=c}^{\infty} \sum_{a=b}^{\infty} \rho(n, a, p) = 1 \quad , \quad (2.20)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{a=0}^{\infty} \rho(n, a, p) a = A_0 / C \quad (2.21)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{a=0}^{\infty} \rho(n, a, p) \cdot n = \bar{b} \quad (2.22)$$

e

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{a=0}^{\infty} \rho(n, a, p) p = \langle E \rangle / C \quad (2.23)$$

onde $\langle E \rangle$ é a energia do sistema, em unidades adimensionais.

A possível correlação entre as variáveis aleatórias é do tipo ¹⁴

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{a=0}^{\infty} \rho(n, a, p) [(1-\Delta)a + \Delta p - \bar{b}_n] = 0 \quad (2.24)$$

onde $0 \leq \Delta \leq 1$ é um parâmetro que regula a correlação entre as variáveis aleatórias. Os autores consideraram que apenas três alternativas são possíveis:

a) $\bar{b}_n = \text{constante}$. Como neste modelo os somatórios são independentes, não há correlação entre as variáveis: os valores médios da área e perímetro das células de n lados independem de n . Este caso não é observado experimentalmente e não foi considerado.

b) $\Delta = 0$ e $\bar{B}_n = \langle a_n \rangle = \alpha (n - n_0)$. Este é o caso da lei de Lewis. A função distribuição que maximiza a Entropia é

$$P^{(L)}(n, a, p) = \frac{e^{-\gamma n} (n - n_0) e^{-\lambda_1 n}}{Z_{n, a}^{(L)} e^{-\lambda_2 n_1}} \cdot \frac{e^{-\lambda_3 p}}{Z_p^{(0)}} \quad (2.25)$$

onde \bar{r} , n_1 são dados pelas eqs. (2.17) e (2.18), λ_1 , λ_2 e λ_3 são multiplicadores de Lagrange associados aos vínculos, eqs. (2.21), (2.22) e (2.23) respectivamente, e $Z_{n, a}^{(L)}$ e $Z_p^{(0)}$ são as constantes de normalização referentes às distribuições em n e a ($Z_{n, a}^{(L)}$) e perímetro ($Z_p^{(0)}$).

Esta função distribuição leva à correlação desejada (lei de Lewis) entre as variáveis a e n , mas o perímetro médio das células de n lados independe de n .

c) $\Delta = 1$ e $\bar{B}_n = \langle p_n \rangle = \alpha (n - n'_0)$. Este é o caso em que o perímetro médio das células de n lados depende linearmente de n - é a lei do perímetro.

A função distribuição que maximiza a entropia é

$$P^{(P)}(n, a, p) = \frac{e^{-\gamma n} (n - n'_0) e^{-\lambda_1 n}}{Z_{n, p}^{(L)} e^{-\lambda_2 n_1}} \cdot \frac{e^{-\lambda_3 p}}{Z_a^{(0)}} \quad (2.26)$$

A eq. (2.26) tem a mesma forma que a eq. (2.25), trocando a por p , λ_1 por λ_3 , b por c , etc. Neste caso as variáveis correlacionadas são n e p , enquanto que a área média das células de n lados permanece independente de n . Embora a distribuição em área, dado por

$$\phi^{(1)}(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \rho^{(1)}(n, a, p) = \frac{e^{-\lambda_1}}{Z_0^{(1)}} \quad (2.27)$$

seja exponencial e esteja em boa concordância com simulações²⁵ e resultados experimentais², a não correlação entre \mathbf{a} e \mathbf{n} discorda destes mesmos resultados^{10 11 25}.

Calculando a entropia nos dois últimos cursos (lei de Lewis e do Perímetro), Rivier¹⁴ mostrou que no caso em que $E/C \cong c \gg 1$ e $A_0/C \gg b$, a correlação correspondente à lei do perímetro leva a uma entropia mais alta. Isto foi interpretado como uma indicação de que o sistema preferiria a lei do perímetro à lei de Lewis, nestas condições.

Neste modelo, o tipo de correlação considerada foi consequência de vínculos como a eq. (2.13) ou a eq. (2.24), porque tais vínculos não aumentam a dimensão do espaço dos multiplicadores de Lagrange: impõe-se uma correlação, eq. ((2.13) ou (2.24)), adicionando-se um multiplicador de Lagrange ($\lambda_3(n)$ no caso da eq. (2.13)). Porém esta mesma equação correlaciona duas variáveis aleatórias de forma a tornar dois vínculos (λ_1 e λ_2 , por exemplo, no caso da lei de Lewis) linearmente dependentes. O número de multiplicadores de Lagrange linearmente independentes não aumenta, portanto, em relação à situação em que nenhuma correlação entre as variáveis aleatórias é considerada, e a entropia calculada para as duas situações (sem correlação ou com correlação do tipo das eqs. (2.13) ou (2.14)) é da mesma ordem de grandeza. Porém existe

um vínculo não holonômico que relaciona as três variáveis n , a e p , que modifica as correlações, que não foi considerado: para um dado número de lados n e um dado perímetro p , existe um valor máximo que a área de uma célula pode assumir - a área do polígono regular de n lados e perímetro p . Assim os somatórios (ou integrais) em perímetro área e número de lados não são independentes entre si. No capítulo 3 veremos que a consideração deste fato geométrico implica que a) o perímetro é uma variável aleatória que não pode ser desconsiderada, b) as integrais em área e perímetro e o somatório em número de lados não são separáveis e c) este fator por si só, reduz o número de multiplicadores de Lagrange e fornece uma relação entre perímetro, área e número de lados.

O modelo de Rivier revela-se um método de atacar o problema de estruturas celulares aleatórias cujos resultados, embora não totalmente concordantes com simulações numéricas e resultados experimentais, parece indicar a rota a ser seguida: os métodos da Mecânica Estatística. As principais limitações deste modelo são a) desconsideração do vínculo não holonômico, já citado e b) o tratamento da evolução do sistema, uma vez que o número C de células é mais um parâmetro e não uma variável do sistema. Tanto em simulações^{10 11 12 25}, como em resultados experimentais^{2 6 8}, o número de células presentes em uma dada área, A_0 , diminui, e a área média η , cresce com o tempo.

No capítulo 3 desenvolveremos um formalismo que, entre

outras coisas, leva em conta estes aspectos e as implicações para a descrição dos sistemas aleatórios bidimensionais.

2.2.2 - O Cálculo de Marder

Para completar esta revisão dos poucos modelos teóricos existentes, apresentamos o recente trabalho de Marder ²³ para bolhas de sabão.

Marder pretende explicar a evolução da área média, η , com o tempo encontrada por Glazier et alii ⁶:

$$\eta \sim t^{0.6} \quad (2.28)$$

Como já foi referido no capítulo anterior, um dos resultados obtidos é que a lei de Von Neumann é observada experimentalmente:

$$\dot{a} = k (n-6) \quad (2.29)$$

onde a é a área de uma dada célula de n lados e k uma constante independente do tempo. Já que cada célula do sistema cresce linearmente com o tempo, não é claro porque o sistema como um todo pode violar esta regra para longos intervalos de tempo.

Marder propõe uma teoria simples: ele considera a função distribuição $g(n, a, t)$ como sendo o número de células de n lados e área a no tempo t . A evolução de $g(n, a, t)$ deve de-

pendem, segundo o autor, não são do número de células de n lados, mas também do número de células de $n + 1$ lados e área a que perdem um lado e do número de células de $n - 1$ lados e área a que ganham um lado.

Experimentalmente²³ verifica-se que para bolhas de sabão os processos significativos que variam número de lados são o desaparecimento de células de a) três, b) quatro e c) cinco lados, quando a) três células vizinhas perdem um lado, b) duas células vizinhas perdem um lado e c) duas células vizinhas perdem um lado e uma terceira ganha um lado.

A aproximação na teoria de Marder é feita na obtenção das funções que dão a taxa com que células de n lados e área a perdem ou ganham lados: células com maiores áreas têm maior probabilidade de ganhar lados e células com menores áreas têm maior probabilidade de perder lados.

Os resultados da teoria para a evolução de n com o tempo, segundo o autor, não são perfeitos, mas plausíveis, quando comparados com os resultados experimentais de Glazier et alii⁶.

O cálculo, no entanto, da área média versus o número de lados, n , concorda com os experimentos apenas para baixos valores de n (ver fig. 3.5).

2.3 - As Simulações Numéricas

2.3.1 - A Simulação de D. Weaire e J. P. Kermode da Espuma de Sabão

O primeiro trabalho experimental a tratar de espumas de sabão bidimensional foi desenvolvido por Smith ⁷ que observou a relação existente entre a evolução das bolhas de sabão e o crescimento normal de grãos em metais: ambos sistemas são tais que evoluem no sentido de diminuir as interfaces, para minimizar a energia de contato; e as células (grãos ou bolhas) crescem umas às expensas das outras. Smith concluiu a) que numa rede de bolhas (com muitas bolhas) que apresenta uma distribuição em área, $\phi(a)$, aleatória, existe uma tendência a uma distribuição de formas, (W_n) e tamanhos (áreas) relativos com uma dispersão $\mu_2 \approx 1,8$ em tempos suficientemente grandes, e b) que a área média das células, η , continua a crescer mesmo quando $\mu_2 \approx 1,8$.

No entanto, no trabalho experimental de Aboav ⁸, que estudou as fotografias de Smith, não foi encontrado um valor limite para μ_2 , o segundo momento da distribuição em n . Os dados levantados por Aboav levam a valores de $\mu_2 \approx 3$ e não fica claro se a evolução de W_n (e portanto de μ_2) se estabiliza neste valor. Aboav concluiu ainda que $\mu_2 \approx d$, onde d é a intersecção linear média, como definida no cap. 1.

Esta discrepância entre os resultados levou D. Weaire e

J. P. Kermode ¹² a simular uma espuma de sabão. Na simulação estes autores criaram uma rede de Voronoi a partir de centros posicionados aleatoriamente. Uma rede de Voronoi é o análogo desordenado à rede formada pelas células de Wigner-Seitz para um cristal. Na rede desordenada os centros são dispostos aleatoriamente e a célula de Voronoi é composta de todos os pontos mais próximos de um dado centro do que de qualquer outro. No caso da simulação foram adotadas condições de contorno periódicas.

Transformações do tipo T_1 e T_2 e difusão entre as células segundo a lei de Von Neumann são então introduzidas para simular a evolução da estrutura. Os seguintes resultados foram obtidos:

a) Após um período inicial, durante o qual o modelo relaxa da sua forma artificial inicial, verifica-se que $\mu_2 \sim t$ e $d \sim t$, de acordo com os dados experimentais de Aboav ¹² (ver fig. 1.16).

b) A estrutura obedece a lei de Weaire-Aboav (eq. 1.18),

$$m_n = 5 + \frac{B}{n} \quad (1.18)$$

onde m_n é o número médio de lados dos vizinhos de uma célula de n lados e B é um parâmetro que depende do valor de μ_2 . Mais precisamente, os autores utilizam, a seguinte forma para a eq. (1.18)

$$m_n = (5-0) + \frac{50}{n} \mu_2 \quad (2.30)$$

onde a é um parâmetro que depende das características de cada estrutura.

c) A função distribuição W_n varia à medida que μ_2 varia e apresenta um máximo que se desloca para $n = 5$, criando uma cauda para $n \rightarrow \infty$, e $\mu_2 \rightarrow 3$, quando a simulação foi interrompida. A interrupção se deu porque o número de células presentes na estrutura decresce com o tempo e atinge um valor muito pequeno. A figura 2.1 mostra os histogramas W_n versus n , obtidos para diferentes valores de μ_2 nesta simulação.

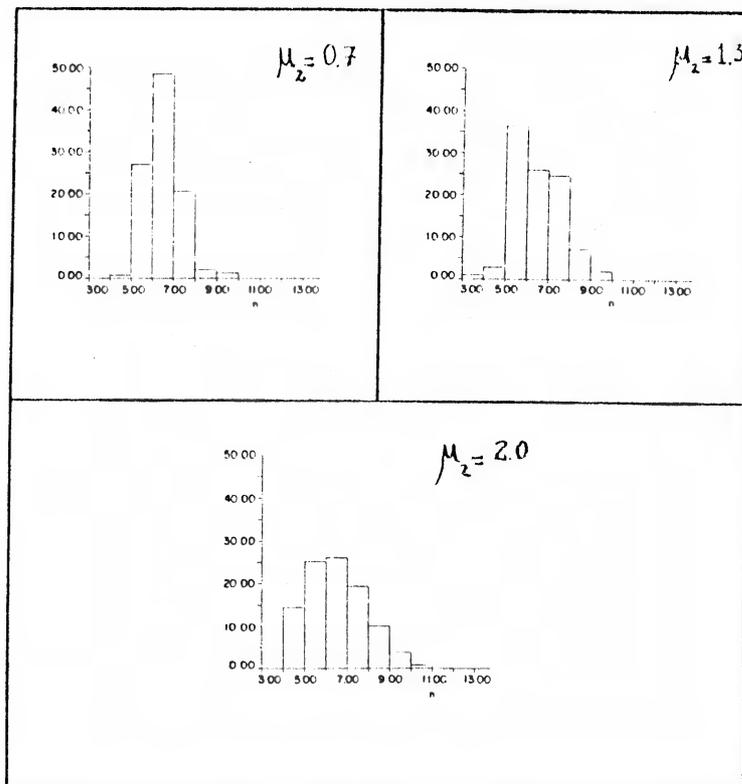


Fig. 2.1 - Histogramas de W_n versus n para diferentes valores de μ_2

d) A dependência da área média das células de n lados, $\langle a_n \rangle$, foi calculada para algumas configurações. A figura (2.2) mostra alguns dos gráficos $\langle a_n \rangle$ versus n para diferentes valores de μ . Fica clara a dependência não linear de $\langle a_n \rangle$ versus n , explicitamente para pequenos valores de n , ou seja, a espuma não parece obedecer à lei de Lewis.

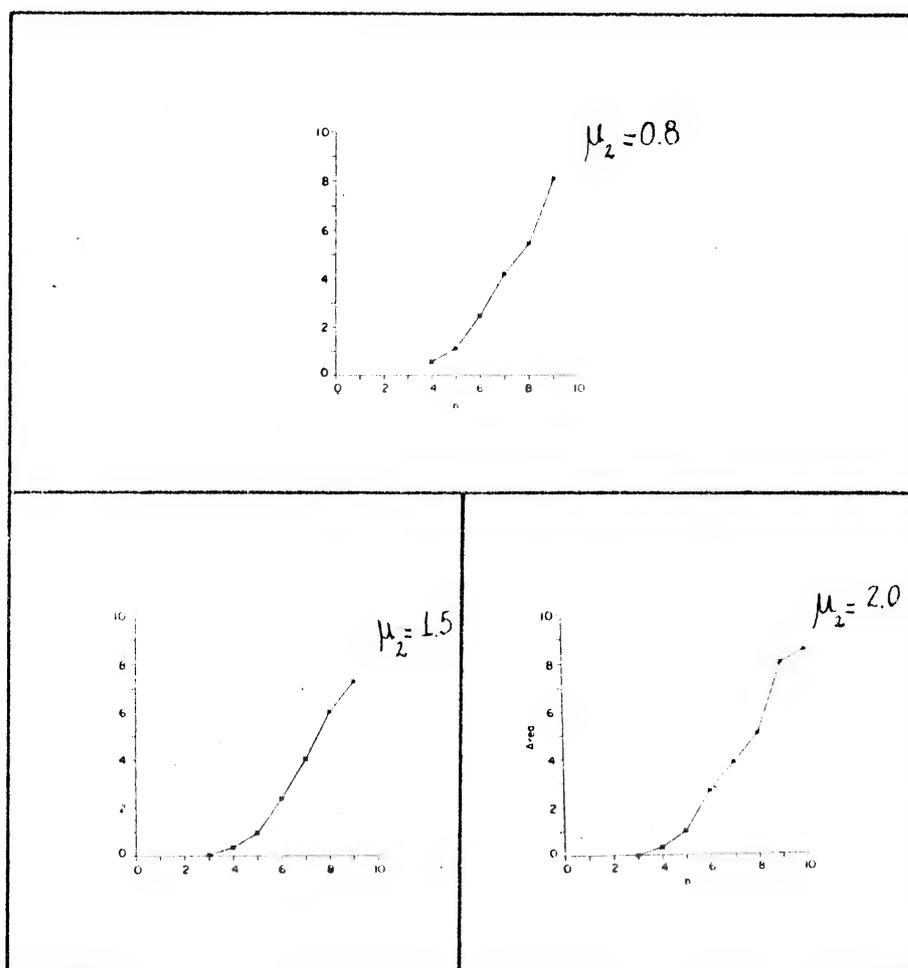


Fig. 2.2

A área média das células de n lados como função de n para diferentes valores de μ_2 .

O perímetro médio das células de n lados, $\langle p_n \rangle$, não foi calculado nestes trabalhos, porém o comportamento da área média das células de n lados, $\langle a_n \rangle$, sugere que $\langle p_n \rangle$ também varie com n .

Em conclusão, os dados obtidos nesta simulação são consistentes com os resultados obtidos por Aboav⁸ e a correlação entre as variáveis aleatórias a e n não é dada pela Lei de Lewis.

2.3.2 - O Trabalho do Grupo da EXXON (Sahni et alii)

Este trabalho foi desenvolvido para estudar o crescimento normal de grãos em policristais^{10 11 25}. A simulação consiste em considerar uma rede cujos sítios podem assumir $Q = 64$ orientações diferentes para simular as infinitas direções que cada microcristal de um policristal pode assumir. O Hamiltoniano do sistema é dado por

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} (\delta_{S_i S_j} - 1) \quad (2.31)$$

onde o somatório é tomado sobre os primeiros vizinhos, S_i e S_j são as orientações nos sítios i e j , tomadas entre as Q possíveis orientações e $\delta_{a,b}$ é a delta de Kronecker.

A dinâmica de transição entre diferentes orientações de um dado sítio é regido pela probabilidade de transição, dada por

$$W = \begin{cases} \exp(-\Delta G/k_B T) & \text{se } \Delta G > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta G < 0 \end{cases} \quad (2.32)$$

onde ΔG é a variação de energia causada pela mudança de orientação, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Assim, se a temperatura é muito alta, a probabilidade de transição é alta para qualquer valor de ΔG , isto é, para qualquer transição possível. Neste caso haverá desordem em qualquer porção do sistema. Existe uma temperatura de ordenamento, T_m , tal que se $T < T_m$, os sítios formam regiões ordenadas: grãos com sítios alinhados. A energia, então, estará armazenada nas interfaces entre regiões de diferentes orientações - nos contornos dos grãos.

A simulação da evolução é então feita através do Método de Monte Carlo, e a cinética de crescimento é analisado. O expoente da eq. (1.20), que dá a dependência do raio médio dos grãos com o tempo t , isto é,

$$\bar{R} = k t^n, \quad (1.20)$$

foi determinado: $n = 0,41 \pm 0,03$, que está em boa concordância com os dados experimentais, segundo os autores ^{10 11}. Este resultado, que prevê $n < 0,5$, foi obtido sem a introdução de defeitos e impurezas e é consequência do fato de ter sido levado em conta explicitamente que os grãos crescem uns às expensas dos outros e que a cinética do crescimento depende das características dos contornos, como a curvatura das interfa-

ces e o número de lados dos grãos, em contraposição às teorias de campo médio (ver seção 1.4.3).

Os resultados concernentes às funções distribuição W_n podem ser resumidos nas figuras (2.3) e (2.4), obtidos numa simulação com $T = 0$, bem como dos dados obtidos por Beck²⁶ para alumínio de alta pureza. Observa-se que as células mais prováveis são aquelas para as quais $n = 5$, embora $\langle n \rangle = 6$. Isto ocorre devido à incidência de células com muitos lados.

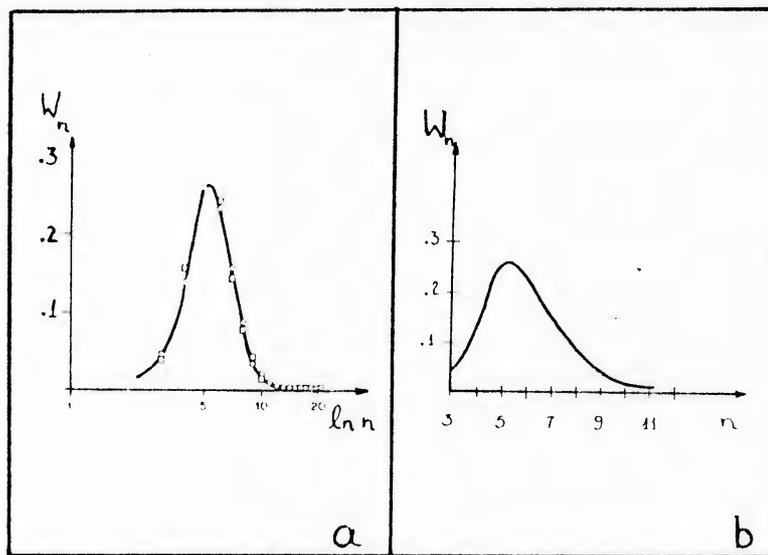


Fig. 2.3

a) A função distribuição W_n versus $\log n$ - os círculos são os resultados da simulação com $Q = 64$ e $T = 0$ e os quadrados são dados obtidos por Beck²⁶ para alumínio de alta pureza¹¹. b) A função distribuição W_n versus n para a simulação.

A figura (2.4) mostra a dependência aparentemente linear do raio médio das células de n lados $\langle R_n \rangle$ versus n . O raio médio foi obtido a partir da área de cada célula ou grão. Na fi-

gura estão graficados os resultados da simulação e os dados experimentais obtidos por Beck²⁶ para alumínio e Aboav e Langdon² para MgO. Esta dependência de $\langle R_n \rangle$ versus n sugere a lei do perímetro, isto é, o perímetro médio das células de n lados parece ser linear com n .

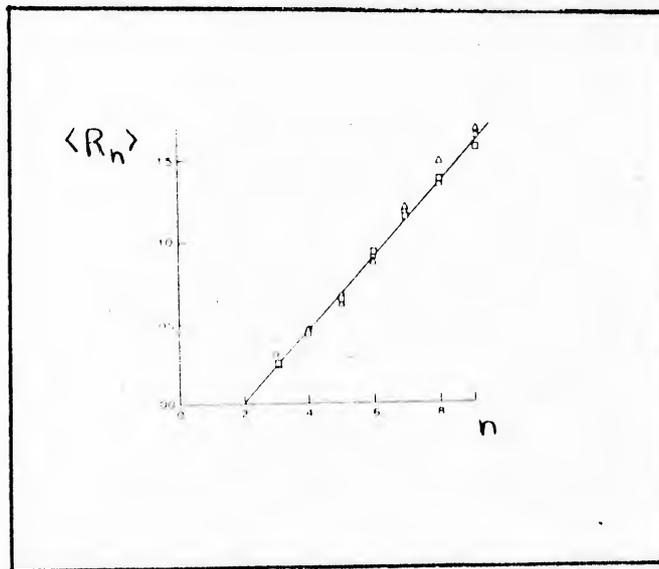


Fig. 2.4

O raio médio de células de n lados $\langle R_n \rangle$ versus n . Os círculos são os resultados da simulação com $Q = 64$ e $T = 0$. Os quadrados e triângulos referem-se aos dados obtidos por Beck²⁶ em alumínio de alta pureza e por Aboav e Langdon² para MgO, respectivamente (ref.11)

Estes resultados demonstram que a correta descrição de agregados metalúrgicos deve levar em conta explicitamente a topologia da estrutura, ou seja, a distribuição W_n , bem como a correlação entre n e m_n , são importantes para a cinética de crescimento dos grãos e não podem ser desprezadas ou aproximadas por valores médios.

Outras simulações ³⁴ ³⁵ ³⁶ ³⁷ também trataram de crescimento normal de grãos, porém não consideraram explicitamente a topologia da estrutura e os resultados não são bem completos como os obtidos por Sahni e colaboradores.

No capítulo seguinte apresentaremos um novo formalismo, baseado nos métodos da Mecânica Estatística para a obtenção das funções distribuição W_n , $\phi(a)$ e outras quantidades relevantes que levam a correlações entre área, perímetro e número de lados bem como o estudo da evolução da estrutura celular aleatória através da variação do número de células presentes na estrutura.

3 - MECÂNICA ESTATÍSTICA E TERMODINÂMICA DAS ESTRUTURAS CELULARES ALEATÓRIAS

3.1 - O Princípio de Máxima Entropia

Neste capítulo vamos utilizar os métodos da Mecânica Estatística ¹⁷ para estudar estruturas celulares aleatórias. Para tanto devemos especificar a) o espaço de fases e b) como obter a função densidade associada à probabilidade de encontrar o sistema em um dado ponto do espaço de fases.

Para obter a função densidade vamos utilizar o Princípio de Máxima Entropia ⁵. Este princípio, baseado na teoria da informação, fornece um critério para escolher distribuições de probabilidade compatíveis com o conhecimento parcial do sistema e leva a um tipo de inferência estatística que é chamada de estimativa de máxima entropia.

Suponhamos uma quantidade x que seja capaz de assumir os valores discretos x_i . Suponhamos também que a informação disponível é somente o valor esperado de uma dada função $f(x)$:

$$\langle f(x) \rangle = \sum_i f(x_i) p_i \quad , \quad (3.1)$$

onde p_i é a probabilidade correspondente ao valor x_i , normalizada a unidade, ou seja,

$$\sum_i p_i = 1 \quad (3.2)$$

O problema é, então, determinar $\{p_i\}$. Existem muitas distribuições de probabilidade que satisfazem as eqs. (3.1) e (3.2). À primeira vista, o problema parece indeterminado, por falta de informação suficiente. E realmente o seria se nós não procurássemos a distribuição $\{p_i\}$ que evita qualquer arbitrariedade, além, é claro, de fornecer o valor médio $\langle f(x) \rangle$. Neste caso, podemos utilizar o resultado da teoria de informação de que existe um critério único, não ambíguo, para a "quantidade de incerteza", representada por uma distribuição de probabilidades discreta, que corresponde à noção intuitiva de que uma distribuição larga contém mais incerteza do que uma distribuição aguda ⁵:

$$H(\{p_i\}) = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad (3.3)$$

onde k é uma constante positiva, e H é chamada de entropia da distribuição de probabilidade p_i .

Agora o problema fica facilmente resolvido: a distribuição de probabilidades p_i com menor grau de arbitrariedade é aquela que maximiza a incerteza, isto é, a entropia, dada pela eq. (3.3), compatível com a informação dada (eqs. 3.1 e 3.2), ou seja, a solução é a distribuição $\{p_i\}$ que maximiza a entropia generalizada \mathcal{H} , dada por

faltam
(n-2) equa-
ções, onde n
é o nº total
de x's.

$$\Psi = -k \sum_i p_i \ln p_i - \alpha_1 \sum_i p_i - \alpha_2 \sum_i f(x_i) p_i, \quad (3.4)$$

↑ vínculos

$\frac{\partial \Psi}{\partial p_i} = 0$

onde α_1 e α_2 são multiplicadores de Lagrange, determinados pelas eqs. (3.1) e (3.2).

A Mecânica Estatística usual pode ser derivada a partir do Princípio de Máxima Entropia (máxima incerteza) ^{5 27}: cada configuração do sistema (ponto no espaço de fases) corresponde a um valor de x_i e a densidade de probabilidade de se encontrar o sistema em uma dada configuração corresponde à distribuição de probabilidade p_i . Os diversos ensembles (canônico, microcanônico, etc.) são obtidos a partir de diferentes informações (vínculos) a respeito do sistema.

3.2 - Sistemas Celulares Aleatórios

Pretendemos aqui estudar os sistemas celulares aleatórios bidimensionais composto por N células que cobrem uma superfície plana de área A sem poros ou superposições. Cada célula será caracterizada por sua posição, área e número de lados. Associamos a cada configuração destes sistemas um ponto em um espaço de fases generalizado de coordenadas $n_1, n_2, \dots, n_N; p_1, p_2, \dots, p_N; a_1, a_2, \dots, a_N; \vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N$, onde n_i, p_i, a_i e \vec{x}_i são respectivamente o número de lados, perímetro, área e coordenadas do centro de massa da i -ésima célula. Estamos procurando a função densidade de probabilidade, definida como

$$\rho(n^N, p^N, a^N, \vec{x}^N) = \rho(n_1, \dots, n_N; p_1, \dots, p_N; a_1, \dots, a_N; \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), \quad (3.5)$$

que maximize a incerteza (entropia), respeitando a informação (vínculos) que temos a respeito do sistema. Consideramos }
 N , o número de células presentes na estrutura como uma variável }
 do problema. Assim nós estamos numa espécie de ensemble }
 grand-canônico, que chamaremos de super-ensemble.

Rivier e colaboradores, no seu modelo, utilizam-se também do Princípio de Máxima Entropia, porém sobre a distribuição de probabilidade $\rho(n, a, p)$ não definindo um espaço de fases e não considerando o número de células presentes na estrutura, N , como uma variável, o que dificulta o tratamento da evolução temporal dos sistemas considerados.

Neste ponto deve ficar claro que estamos aplicando as técnicas da mecânica estatística para um sistema com um grande número de células, mas cada elemento não é uma entidade microscópica caracterizada por, por exemplo, posição e momento, como num gás de partículas, mas por parâmetros como número de lados, perímetro, área e posição.

Os sistemas de nosso interesse são formados de muitas células bidimensionais que preenchem totalmente uma superfície plana. Apresentamos a seguir os cálculos, dentro de nosso modelo, para tais sistemas, levando em conta os vínculos considerados indispensáveis para uma descrição inicial do problema.

3.2.1 - Os Vınculos

Vários vınculos devem ser impostos sobre o sistema. Um destes vınculos   não holonômico e relaciona a área, o perımetro e o número de lados de cada célula: para um dado perımetro p_i e número de lados n_i , existe uma máxima área possıvel, a_{\max}^i , que   a área de um polıgono regular:

$$a_{\max}^i = \frac{p_i \operatorname{ctg}(\pi/n_i)}{4n_i} \quad (3.6)$$

Antes de discutirmos outros vınculos, definimos um operador soma sobre o volume do espaço de fases:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \prod_{j=1}^N \sum_{n_j=3}^{\infty} \int_0^{\infty} dp_j \int_0^{a_{\max}^j} da_j \int_A d\vec{x}_j \quad (3.7)$$

onde A   a área coberta pelas células e N   o número de células presentes no sistema.

Assim, a condio de normalizao da funo densidade, que é um dos demais vınculos, pode ser escrita como

$$\Xi \rho(n^N, p^N, a^N, \vec{x}^N) = 1 \quad (3.8)$$

a condio de preenchimento da  rea,

$$\Xi \rho(n^N, p^N, a^N, \vec{x}^N) \sum_{i=1}^N a_i = A \quad (3.9)$$

e o número esperado de células presentes no sistema é dado por

$$\Xi \rho(n^N, p^N, a^N, \vec{x}^N) N = \langle N \rangle \quad (3.10)$$

Pretendemos descrever estruturas topologicamente está-

veis, portanto o número de coordenação dos vértices é três e o número médio de lados deve ser $6^{1/2}$. Esta última condição, a condição de Euler, no nosso formalismo fica

$$\Xi \rho(n^N, p^N, \alpha^N, \bar{x}^N) \sum_{i=1}^N n_i = 6 \langle N \rangle \quad (3.11)$$

A expressão matemática dos vínculos geométricos ou topológicos é dada pelas eqs. (3.8) a (3.11).

Introduzimos agora a energia total do sistema como um vínculo adicional. Consideramos dois termos de energia: a energia interna das células e a tensão entre elas. Dentro de um modelo muito simples, a energia acumulada nos contornos das células é tomada como proporcional ao comprimento das interfaces¹⁴:

$$E_p = \frac{\sigma}{2} \sum_{i=1}^N p_i \quad (3.12)$$

onde σ é a densidade linear de energia sobre as paredes das células, e o fator $1/2$ é introduzido para não se contar a energia duas vezes.

A energia interna é considerada como proporcional ao tamanho (área) da célula e à temperatura (energia) do gás (matéria) que esta contém. Então, se o sistema é considerado em equilíbrio com um banho térmico, temos que

$$E_i = \Omega(T) \sum_{i=1}^N \alpha_i = \Omega(T) A \quad (3.13)$$

onde $\Omega(T)$ é a energia térmica por unidade de área, uma função crescente da temperatura.

A energia total \bar{E}

$$\bar{E} = \bar{E}_p + \bar{E}_i \quad (3.14)$$

As eqs. (3.13) e (3.14) dão lugar a um novo vínculo a ser imposto sobre o sistema:

$$\bar{\int} \rho(n^n, p^n, a^n, \bar{x}^n) \sum_{i=1}^N (\frac{\sigma}{2} p_i + \Omega(\tau) a_i) = \langle E \rangle, \quad (3.15)$$

sendo $\langle E \rangle$ o valor esperado da energia total do sistema.

3.2.2 - A Entropia Generalizada

A função densidade $\rho(n^n, p^n, a^n, \bar{x}^n)$, a qual chamamos simplesmente ρ , pode ser determinada através do formalismo de Máxima Entropia ⁵, definindo-se uma entropia generalizada:

$$\begin{aligned} \Psi = & S - \alpha_1 \bar{\int} \rho - \alpha_2 \bar{\int} \rho \sum_{i=1}^N (\frac{\sigma}{2} p_i + \Omega(\tau) a_i) \\ & - \alpha_3 \bar{\int} \rho \sum_{i=1}^N a_i - \alpha_4 \bar{\int} \rho \sum_{i=1}^N n_i - \alpha_5 \bar{\int} \rho N, \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde os α_i 's são multiplicadores de Lagrange e S é

$$S = -k_B \bar{\int} \rho \ln(C^N N!) \quad (3.17)$$

com k_B sendo a constante de Boltzmann; C , um fator dimensional e $N!$ é introduzido para contar corretamente o número de estados. Observe-se que para um mesmo estado de um sistema existem $N!$ maneiras de escolher qual deve ser a célula 1, a célula 2, etc.

O máximo valor de Ψ define o estado de equilíbrio esta-

tístico. Espumas de sabão e outros sistemas celulares podem ser considerados em equilíbrio porque eles são invariantes frente às transformações topológicas elementares (obedecem à lei de Aboav-Weaire¹) e assim, como discutido por Rivier¹⁴, "estão próximos de, ou em, um ponto fixo sob transformações estruturais".

Dentro destas considerações, a função densidade de equilíbrio é obtida extremado-se Ψ : $\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = 0$

$$\rho = (C^N N! Z)^{-1} \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N \left[x_2 \frac{\sigma}{2} p_i + (x_2 \Omega + x_3) a_i + x_4 n_i \right] - x_5 N \right\} \quad (3.18)$$

onde

$$x_i = \frac{\alpha_i}{k_B} \quad (3.19)$$

e

$$\begin{aligned} Z &= \exp(1 + x_1) \\ &= \sum_{i=1}^N (C^N N!)^{-1} \exp \left\{ \left[x_2 p_i + (x_2 \Omega + x_3) a_i + x_4 n_i \right] - x_5 N \right\} \end{aligned} \quad (3.20)$$

é a função partição.

A condição de normalização, eq. (3.8), fica incluída na função partição e as equações de vínculo restantes, eqs. (3.9, 10, 11 e 15) podem ser reescritas como

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_2} = \langle E \rangle \quad (3.21a)$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_3} = A \quad (3.21b)$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_4} = 6 \langle N \rangle \quad (3.21c)$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_5} = \langle N \rangle \quad (3.21d)$$

Assim, tendo-se a função partição Z e os valores da área A e energia $\langle E \rangle$ do sistema, pode-se determinar os quatro multiplicadores de Lagrange, x_2 , x_3 , x_4 e x_5 .

3.2.3 - Determinação da Função Partição e dos Multiplicadores de Lagrange

Depois de alguns cálculos, a função partição, definida na eq. (3.20), toma a seguinte forma:

$$Z = \exp\left(\frac{e^{-x_5} A Q}{C}\right) \quad (3.22)$$

onde Q é definido como

$$Q = \sum_{n=3}^{\infty} \exp(-x_n n) \int_0^{\infty} dp \exp(-x_2 \frac{\sigma}{2} p) \int_0^{p^2 K_n} da \exp[-(x_2 \Omega + x_3) a] \quad (3.23)$$

e

$$K_n = \frac{\cotg\left(\frac{\pi}{n}\right)}{4n} \quad (3.24)$$

As equações de vínculo, eqs. (3.21), podem ser reescritas como segue:

$$-\exp(-x_3) \frac{A}{C} \frac{\partial Q}{\partial x_2} = \langle E \rangle = \epsilon_T \langle N \rangle, \quad (3.25a)$$

$$-\exp(-x_3) \frac{A}{C} \frac{\partial Q}{\partial x_2} = A = \eta \langle N \rangle, \quad (3.25b)$$

$$-\exp(-x_5) \frac{A}{C} \frac{\partial Q}{\partial x_4} = 6 \langle N \rangle, \quad (3.25c)$$

$$\exp(-x_1) A Q = \langle N \rangle \quad (3.25d)$$

onde ε_T é a energia média e η a área média por célula.

Das eqs. (3.24), (3.25a e b) obtemos que

$$x_3 = -x_3 \Omega \quad (3.26)$$

Esta igualdade implica, como poderia ter sido suspeitado da expressão dos vínculos, que o sistema está super-vinculado: a área média das células já está limitada pelos vínculos em energia (x_2) e topologia (x_4). O vínculo sobre o perímetro está agindo também sobre a área devido à relação não-holonômica, eq. (3.6).

Vamos definir energia de perímetro média por célula como

$$\varepsilon_P = \frac{\langle \sum \rho \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} P_i \rangle}{\langle \sum \rho N \rangle} = \varepsilon_T - \Omega \eta \quad (3.27)$$

e reescrever a eq. (3.25a) como

$$-\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial x_2} \Big|_{x_3 = -x_3 \Omega} = \varepsilon_P + \Omega \eta \quad (3.25a')$$

Depois de alguns cálculos, as eqs. (3.25a') e (3.25b) levam a

$$x_2 = \frac{3}{\varepsilon_P} \quad (3.28)$$

e a eq. (3.25c) fica

$$\sum_{n=3}^{\infty} \exp(-x_1 n) k_n n = 6 \sum_{n=3}^{\infty} \exp(-x_1 n) k_n \quad (3.29)$$

que pode ser resolvida numericamente e dar o valor de x_4 :

$$x_4 = 0.326 \quad (3.30)$$

Podemos, então, calcular o valor de η em função de ε_p , usando a eq. (3.25b) e eq. (3.28):

$$\eta = \frac{\sigma}{3} - \frac{\varepsilon_p \Phi_2}{\sigma^2 \Phi_1} \quad (3.31)$$

onde

$$\Phi_k = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-x_4 n) K_n^k \quad (3.32)$$

As funções Φ_k 's são quantidades bem definidas já que x_4 é um valor conhecido, dado pela eq. (3.30).

Para determinar o último multiplicador de Lagrange, x_5 , usamos as eqs. (3.25b, d) e (3.31), de onde resulta que

$$\exp(-x_5) = \frac{81 \sigma^2 C}{128 \varepsilon_p^2 \Phi_2} \quad (3.33)$$

Então,

$$\langle N \rangle = \frac{3 \sigma^2 \Phi_1}{8 \varepsilon_p^2 \Phi_2} A \quad (3.34)$$

como se poderia esperar, o número médio de células é inversamente proporcional ao quadrado da energia de perímetro por célula (como ε_p é linearmente dependente do perímetro, $\langle N \rangle$ é proporcional ao inverso da área média por célula).

A eq. (3.33), juntamente com a eq. (3.25b), leva a

$$\varepsilon_p = \frac{3 \sigma^2 \Phi_1 A}{8 \Phi_2 (\langle E \rangle - A \Omega)} \quad (3.35)$$

O problema está agora formalmente resolvido. A função partição é

$$Z = \exp\left(-\frac{3\sigma^2 \Phi_1 A}{8 \epsilon_p^2 \Phi_2}\right) \quad (3.36)$$

e a função distribuição,

$$p = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{81\sigma^2}{128 \epsilon_p^2 \Phi_2} \right)^N \exp\left(-\frac{3\sigma^2 \Phi_1 A}{8 \epsilon_p^2 \Phi_2} - \frac{3\sigma}{2 \epsilon_p} \sum_{i=1}^N p_i - \alpha \sum_{i=1}^N \eta_i\right) \quad (3.37)$$

3.2.4 - Derivação da Termodinâmica

Utilizando a função distribuição calculada, eq. (3.37), podemos calcular diferentes variáveis termodinâmicas.

3.2.4.1 - A Entropia e a Energia Livre

A entropia é obtida substituindo-se a eq. (3.37) na eq. (3.17) e usando as eqs. (3.25):

$$S = k_B \left[4 + 6\lambda_1 - \ln\left(\frac{81\sigma^2 C}{128 \Phi_2 \epsilon_p^2}\right) \right] \frac{3\sigma^2 \Phi_1 A}{8 \epsilon_p^2 \Phi_2} \quad (3.38)$$

A constante dimensional C^N é o volume no espaço de fases generalizado de um estado representado por um ponto $(n^N, p^N, a^N, \vec{x}^N)$. Como C tem dimensões de (comprimento)⁵, define-se λ tal que

$$C = \lambda^5 \quad (3.39)$$

onde λ tem dimensão de comprimento e é análoga à constante de Planck, h , da Mecânica Estatística Quântica. Nós temos, então um valor mínimo possível para η :

$$\eta > \lambda^2 \quad (3.40)$$

o qual, através da eq. (3.31) e os valores numéricos de ϕ_1 e ϕ_2 , leva a

$$\varepsilon_p \geq 4.8 \sigma \lambda / 2 \quad (3.41)$$

Para valores de $\varepsilon_p > 4.8 \sigma \lambda / 2$ ou $\eta > \lambda^2$, a entropia é sempre positiva e se comporta como na figura 3.1.

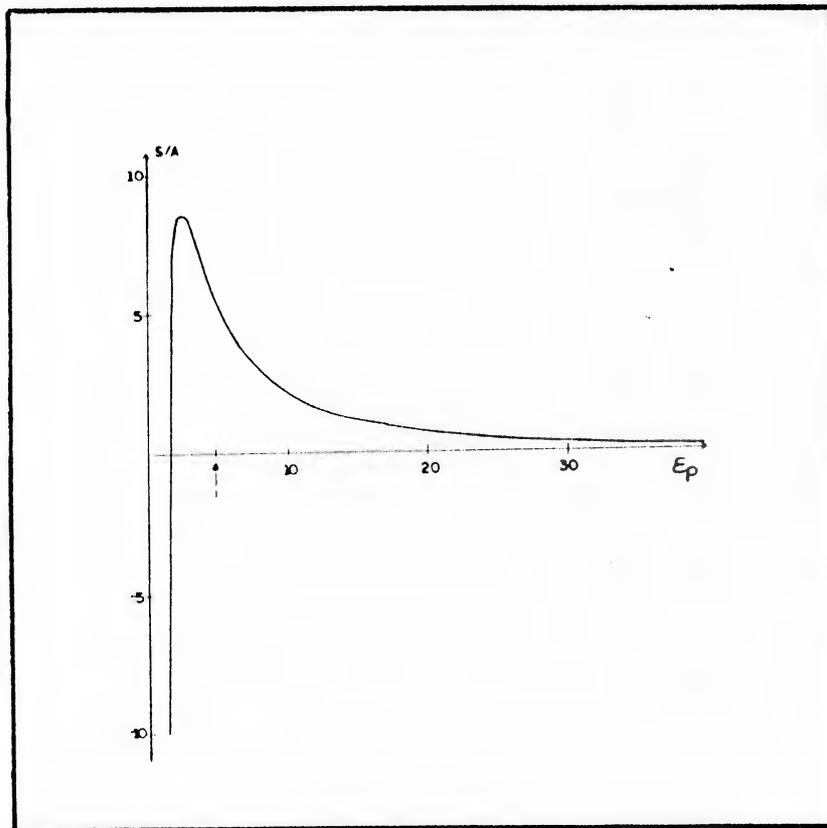


Fig. 3.1

Gráfico da Entropia por unidade de área como uma função de ε_p . As unidades de S/A e ε_p são k_B/λ^2 e $\sigma\lambda/2$, respectivamente. A seta indica o valor mínimo de ε_p , como discutido no texto.

A energia total do sistema \bar{E}

$$\langle E \rangle = \epsilon_T \langle N \rangle = \frac{3^0 \phi_1 A}{8 \phi_2 \epsilon_p} + \Omega(1) A \quad (3.42)$$

Existem dois termos de energia. A energia de interação entre as células, concentrada nos perímetros, que decresce quando há umas poucas células grandes no sistema, isto é, \bar{E} é inversamente proporcional a ϵ_p . Quando as células são pequenas, ϵ_p é pequeno, mas o perímetro total presente no sistema (e conseqüentemente, a energia) aumenta. O segundo termo da eq. (3.42) corresponde à energia interna e é constante, para uma temperatura fixa.

Se consideramos uma evolução de equilíbrio (quase-estática) adiabática ($\langle E \rangle$ constante), um aumento em ϵ_p (as células crescem) aumentará a temperatura do sistema, transformando energia de interação em energia interna.

Por outro lado, a situação experimental mais comum é isotérmica. Resultados experimentais e simulações mostram que, tanto bolhas de sabão como grãos metalúrgicos crescem com o tempo ^{2 6 7 8 10 11 12}. Neste caso, o segundo termo na eq. (3.42) é constante e a energia total decresce. Um estado final de equilíbrio (se existe) é atingido quando a energia livre é um mínimo.

A energia livre \bar{E}

$$F = E - TS. \quad (3.43)$$

Estamos interessados na dependência de F com ϵ_p , para uma temperatura fixa, assim,

$$F = \frac{30\phi_1 A}{8\phi_2 \epsilon_f} - k_B T \left[4 + 6\alpha_4 - \ln \left(\frac{810^5 \lambda^5}{128 \phi_2 \epsilon_p^5} \right) \right] \frac{30\phi_1 A}{8\epsilon_f^2 \phi_2} \quad (3.44)$$

O gráfico de F/A como função de ϵ_p é mostrado na figura (3.2) para várias temperaturas. A unidade de energia utilizada é $\sigma\lambda/2$ e a unidade de temperatura é $\sigma\lambda/2 k_B$.

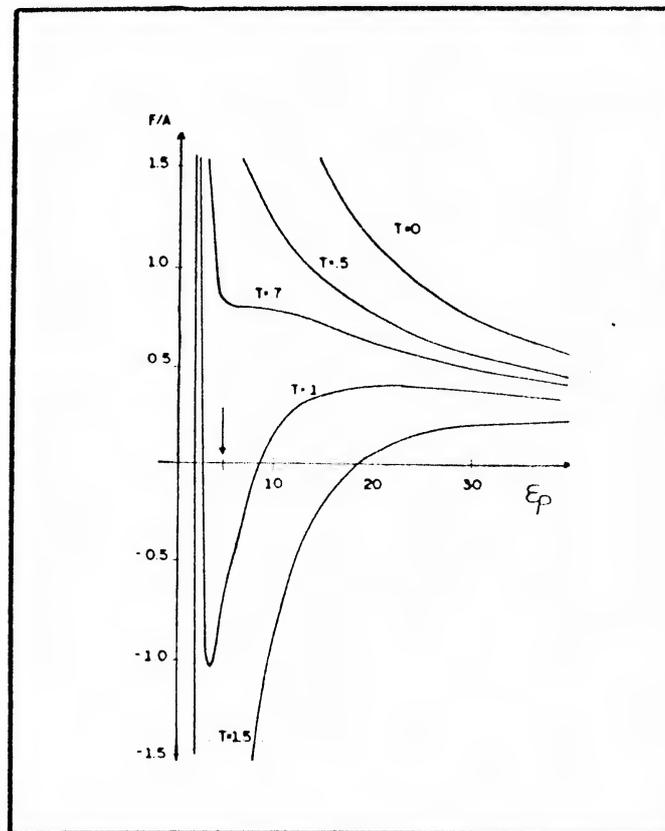


Fig. 3.2

Gráfico de F/A como função de ϵ_p para diversos valores de temperatura. As unidades de F/A , ϵ_p , T são $\sigma\lambda/2$, $\sigma\lambda/2$ e $\sigma\lambda/2 k_B$ respectivamente. A seta indica o valor mínimo de ϵ_p como discutido no texto.

Se a temperatura é baixa, $T \leq \sigma\lambda/2 k_B$, a energia livre é monotonicamente decrescente em ε_p , ou seja, se ε_p pode variar, o sistema evolui para valores mais altos de ε_p e η , sem que haja uma configuração final estável.

Se a temperatura é alta, $T \geq \sigma\lambda/2 k_B$, a energia livre apresenta um máximo (além de um mínimo, na região não física, $\varepsilon_p < 4.8 \sigma\lambda/2$, onde a entropia é negativa). Neste caso, a configuração final depende das condições iniciais. Para um pequeno valor inicial de ε_p , à esquerda do máximo na energia livre, as células tendem a decrescer de tamanho. Para altos valores de ε_p , na região à direita do máximo de F/A , o sistema evolui de tal maneira que, em média, as células aumentam de tamanho.

As temperaturas características são diferentes para diferentes sistemas devido aos valores de σ e λ . Para bolhas de sabão e outros sistemas celulares macroscópicos, é razoável considerar-se o comportamento da energia livre a baixas temperaturas, pois a energia nas interfaces ($\sigma\lambda$) é muito mais alta que o termo $k_B T$.

Também como seria de se esperar, a energia livre apresenta um comportamento dominado pelo termo de entropia em altas temperaturas ($T = 1.5$), mas também para baixos valores de ε_p , porque, neste caso, existe um alto número de células e, então, uma alta entropia. Tanto a energia, como a entropia tendem a reduzir a energia livre quando $\varepsilon_p \rightarrow \infty$, isto é, quan-

do as células crescem de tamanho, em concordância com os resultados experimentais. No entanto, neste limite, tem-se um pequeno número de células, $\langle N \rangle$, no sistema e os argumentos estatísticos podem não ser mais válidos.

Embora o sistema não apresente uma configuração estável, em termos de um mínimo da energia livre, a evolução é muito lenta quando comparada com os tempos necessários para atingir o equilíbrio estatístico. Estamos supondo então que esta evolução seja quase-estática: o sistema passa por uma sucessão de estados de equilíbrio estatístico para os quais as variáveis termodinâmicas e a distribuição estatística estão bem definidas.

Também, espera-se que, se o sistema está isolado, este exibirá um comportamento diverso. Seria interessante examinar a evolução, se existe, de um sistema celular sob condições adiabáticas.

3.2.4.2 - A Área Média

Conhecendo-se a função densidade, podemos determinar a fração de células com uma dada área, energia (perímetro) e número de lados presentes no sistema. Estes resultados, juntamente com a entropia e a energia livre, já discutidas, fornecem uma visão completa de um dado estado do sistema.

Estamos interessados em dois valores: a área média por

célula η , dada pela eq. (3.31), e a área média de uma célula de n lados, que pode ser calculada ab initio:

$$\langle a_n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n a_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n 1} \quad (3.45)$$

onde o numerador é a soma das áreas de todas as células de n lados e o denominador é o número de células de n lados. Usando a eq. (3.37), obtém-se que

$$\langle a_n \rangle = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot k_n}{3n^2} \quad (3.46)$$

O gráfico de $\langle a_n \rangle$ versus n é apresentado na figura (3.3). A dependência de $\langle a_n \rangle$ com n é a mesma que é exibida por polígonos regulares com diferentes números de lados, mas perímetros iguais (compare a eq. (3.46) com (3.6) e (3.24)). Este resultado implica que os lados das células com poucos lados (n pequeno) serão, em média, mais longos que os das células com muitos lados. Isto não é razoável, se células com diferentes valores de n devem partilhar lados para cobrir a superfície sem poros ou superposições. Uma restrição sobre o valor médio dos comprimentos dos lados deve ser imposta ao sistema para melhorar este modelo. Voltaremos a este ponto na seção 3.3.

3.2.4.3 - A Energia Média

A energia total e a energia de perímetro médias são dados por ϵ_T e ϵ_p respectivamente. Mas, também é interessante calcular as energias médias das células com n lados:

$$\varepsilon_p(n) = \frac{1}{n} \rho \sum_{i=1}^n \delta_{n,i} \quad (3.47)$$

e

$$\varepsilon_1(n) = \varepsilon_p(n) + \Omega(T) \langle a_n \rangle \quad (3.48)$$

Resolvendo a eq. (3.47) obtêm-se que $\varepsilon_p(n)$ é independente de n :

$$\varepsilon_p(n) = \varepsilon_p \quad (3.49)$$

o que é coerente com os resultados obtidos para $\langle a_n \rangle$: o perímetro médio é independente de n . Este resultado, no entanto, não concorda com os experimentos e simulações numéricas. Novamente a restrição sobre o comprimento médio dos lados se faz necessária.

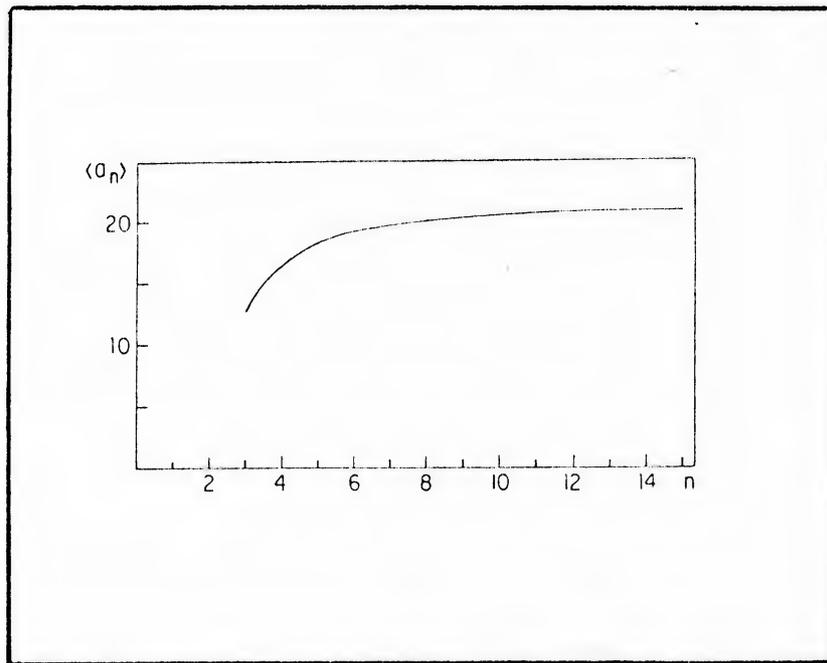


Fig. 3.3

A área média das células de n lados como função de n . As unidades são arbitrárias.

3.2.4.4 - Distribuição do Número de Lados

A fração de células com n lados, W_n , pode ser calculada como segue:

$$W_n = \frac{\sum_{i=1}^n p_i^n}{\sum_{i=1}^{\infty} p_i^n} \quad (3.50)$$

Usando a eq. (3.37), chega-se que

$$W_n = \frac{\exp(-\lambda_n) \lambda_n^n}{\sum_{i=1}^{\infty} \exp(-\lambda_i) \lambda_i^i} \quad (3.51)$$

Este resultado diferencia-se daquele de Rivier e Lissowski ¹⁶ pelo fator K_n .

Um gráfico de W_n versus n é apresentado na figura (3.4). Pode-se observar que W_n diminui com n e não há um máximo para $n \approx 5$ ou 6 como nos resultados de Aboav ^{2 8} ou de Weaire e Kermode ¹². No entanto, quando espumas de sabão evoluem no tempo, ocorre um deslocamento do máximo da distribuição W_n para valores mais baixos de n ⁸. Assim, o resultado apresentado nesta seção poderia ser interpretado como uma configuração para $t \rightarrow \infty$, no que se refere a W_n . Note que a evolução prevista por este modelo concerne somente ao tamanho médio das células (ϵ_p ou η); a distribuição W_n não varia com o tempo, energia ou temperatura.

que é mais alto que os valores experimentais. A evolução dos sistemas celulares apresentada por Weaire e Kermode¹² e Aboav⁸ exibem valores de μ_2 que aumentam com o tempo. O alto valor de μ_2 aqui obtido é mais uma evidência que esta distribuição em n , W_n , deve ser interpretada como uma distribuição limite.

Concluindo, nós apresentamos um método para obter a Mecânica Estatística de uma estrutura celular aleatória bidimensional que leva em conta

- a) o preenchimento do espaço;
- b) a condição de Euler ($\langle n \rangle = 6$);
- c) as energias de volume e de perímetro;
- d) um vínculo não holonômico, geométrico, que relaciona a área, o perímetro e o número de lados;

mas pode-se facilmente mudar ou adicionar outros vínculos, de acordo com novas hipóteses a respeito do sistema.

Dentro deste modelo simples é possível calcular a função partição e as variáveis termodinâmicas.

Obtivemos a função distribuição de número de lados, W_n , que pode corresponder à configuração limite ($t \rightarrow \infty$) de uma espuma de sabão. No entanto, o valor médio da energia de perímetro, $\epsilon_p(n)$, e portanto o perímetro médio, $\langle p_n \rangle$, é independente de n . Isto significa que o comprimento médio dos lados vai com n^{-1} . Isto não é geometricamente plausível se as células devem ajustar-se para cobrir a superfície sem poros ou superposições. Devemos então impor um novo vínculo geométrico so-

bre o perímetro, introduzindo um valor médio para o comprimento dos lados independente de n (que é a mais simples relação possível entre o comprimento dos lados e n). A área média de uma célula de n lados também será afetada por este novo vínculo.

Por outro lado, o comportamento da energia livre como função de ϵ_p parece estar em concordância com aquele dos sistemas reais. A energia livre depende do valor da temperatura, comparada com um valor crítico, T_c :

- a) se $T < T_c$ a energia livre é uma função monotonicamente decrescente de ϵ_p e não há uma configuração final estável;
- b) se $T > T_c$ a energia livre apresenta um máximo. Se inicialmente ϵ_p está à esquerda do máximo, a evolução é tal que ϵ_p decresce. Se, por outro lado, o valor inicial de ϵ_p fica à direita do máximo, as células crescem e não há uma configuração final estável (embora W_n fique invariante quando ϵ_p varia).

O valor de T_c é da ordem de $k_B T_c \approx \lambda/2$, onde os valores de λ e λ são típicos de cada sistema.

Na seção seguinte apresentamos os cálculos considerando um vínculo sobre o lado médio das células.

3.3 - Correlação entre Perímetro e Número de Lados

Nos cálculos da seção anterior vimos que a área média de uma célula de n lados apresenta a mesma dependência em n que um polígono regular de perímetro fixo. Esta hipótese já foi levantada por Lewis ¹⁵ para tecidos biológicos e não foi observada experimentalmente. As simulações numéricas ^{10 11 12} e os dados de Aboav ⁸ e Glazier ⁶ também não apresentam tal resultado. Ainda, o perímetro médio das células calculado na seção anterior é independente de n . Já foi mencionado que este resultado não é compatível com o preenchimento completo de superfícies planas, sem poros ou superposições, pois células com menor número de lados teriam, em média, lados mais longos. Nesta seção vamos considerar o vínculo adicional de um comprimento médio dos lados, \bar{l} , para qualquer valor de n : o perímetro médio \bar{p} , então, é proporcional a n . Esta correlação é obtida em simulações ^{10 11} e foi encontrada para dados experimentais referentes a grãos metalúrgicos ². Desta maneira, células com diferentes número de lados podem ser vizinhas.

Assim, os vínculos a serem impostos sobre o sistema são

$$\sum_p \rho = 1 \quad (\text{normalização}), \quad (3.55 \text{ a})$$

$$\sum_p \rho \sum_{i=1}^n (c_i p_i + \omega_i \alpha_i) = \langle l \rangle \quad (\text{energia}), \quad (3.55 \text{ b})$$

$$\sum_p \rho \sum_{i=1}^n \alpha_i = A \quad (\text{preenchimento da superfície}), \quad (3.55 \text{ c})$$

$$\sum_p \rho \sum_{i=1}^n n_i = 6 \langle N \rangle \quad (\text{cond. de Euler}), \quad (3.55 \text{ d})$$

$$\sum_i p_i N_i = \langle N \rangle, \quad (\text{n}^\circ \text{ de c\u00e9lulas}), \quad (3.55 \text{ e})$$

$$\sum_i p_i \sum_{n=0}^{\infty} \delta_{n, n_0} (p_i - n_0 l) = 0, \quad (\text{lado m\u00e9dio}), \quad (3.55 \text{ f})$$

onde o operador $\bar{\square}$ \u00e9 definido na eq. (3.7), a fun\u00e7\u00e3o densidade ρ , pela eq. (3.5), q e Q s\u00e3o a densidade linear de energia sobre as paredes das c\u00e9lulas e a energia t\u00e9rmica por unidade de \u00e1rea respectivamente, como definidos na se\u00e7\u00e3o anterior.

Extremando a entropia generalizada, encontramos a fun\u00e7\u00e3o densidade de equil\u00edbrio:

$$\rho = (Z C^N N!)^{-1} \exp \left[-\alpha_2 \sum_i (q_i p_i + a_i n_i) - \alpha_3 \sum_i n_i \right], \quad (3.56)$$

$$-\alpha_3 \sum_i n_i - \alpha_3 N = \sum_i \alpha_3(n_i) (p_i - n_i l),$$

onde os α_i s\u00e3o multiplicadores de Lagrange associados \u00e0s eqs. (3.55) e Z \u00e9 a fun\u00e7\u00e3o parti\u00e7\u00e3o, dada por

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_1 N} \Lambda^N Q^N}{C^N N!} = \exp \left[\frac{e^{-\alpha_1} \Lambda Q}{C} \right], \quad (3.57)$$

com

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[(-\alpha_2 + \alpha_3(n) l) n \right] \int_0^{\infty} dp \exp \left[-(x_1 + \alpha_2(n)) p \right] \int_0^{\infty} da \exp \left[-(x_3 + \alpha_3 a) a \right], \quad (3.58)$$

Substituindo as eqs. (3.56), (3.57) e (3.58) nas eqs. (3.55) obt\u00eam-se que

$$-\frac{1}{C} \frac{\partial Z}{\partial \alpha_2} = \langle E \rangle, \quad (3.59 \text{ a})$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_2} = \Lambda \quad (3.59 \text{ b})$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_1} = 6 \langle N \rangle \quad (3.59 \text{ c})$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_3} = \langle N \rangle \quad (3.59 \text{ d})$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_4} = 0 \quad (3.59 \text{ e})$$

e, após alguns cálculos, chega-se que

$$x_3 = -x_2 \ell \quad (3.60)$$

$$x_4(n) = \frac{3}{n\ell} - x_2 \frac{\ell}{2} \quad (3.61)$$

e também,

$$x_3 = 3 + 2n \left\{ \frac{42^5}{81} \sum_{n=3}^{\infty} K_n^2 n^2 \exp \left[(-x_2 - x_2 \ell) n \right] \right\} \quad (3.62)$$

onde K_n é dado pela eq. (3.24). O valor de $(x_3 + x_2 \ell)$ é obtido numericamente através da eq. (3.59 c) que, após algumas substituições, se reduz a

$$\sum_{n=3}^{\infty} \exp \left[-(x_2 + x_2 \ell) n \right] K_n^2 n^2 = 6 \sum_{n=3}^{\infty} \exp \left[-(x_2 + x_2 \ell) n \right] K_n n^2 \quad (3.63)$$

e tem como solução

$$x_2 + x_2 \ell = 0.766 \quad (3.64)$$

Com os valores dos multiplicadores de Lagrange apresentados acima, pode-se calcular as seguintes quantidades:

a) Área média por célula, η ;

$$\eta = \frac{\int_0^1 \int_0^1 \rho \, dx_1 \, dx_2}{\int_0^1 \int_0^1 \rho \, dx_1 \, dx_2} = \frac{2 \ell \theta_2}{3 \theta_1} \quad (3.65)$$

com

$$\Theta_1 = \sum_{n=2}^{\infty} \exp\left[-(\alpha_n + \alpha_n \epsilon^2) n\right] K_n n^3 = 1.01 \quad (3.66)$$

e

$$\Theta_2 = \sum_{n=2}^{\infty} \exp\left[(\alpha_n + \alpha_n \epsilon^2) n\right] K_n n^5 = 3.10. \quad (3.67)$$

Como era de se esperar, η é proporcional ao quadrado do comprimento médio dos lados, \bar{l}^2 .

b) Energia Total Média por Célula, $\bar{\epsilon}_T$:

$$\bar{\epsilon}_T = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} \rho \sum_{i=1}^n (\frac{\sigma}{2} l_i + \Omega a_i)}{\sum_{n=2}^{\infty} \rho n} = 6 \bar{l} \frac{\sigma}{2} + \eta \Omega(T). \quad (3.68)$$

A energia média por célula apresenta dois termos. O primeiro refere-se à energia de perímetro e o seguinte à energia térmica, sendo proporcional à área média.

c) Área Média das células de n lados, $\langle a_n \rangle$:

$$\langle a_n \rangle = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} \rho \sum_{i=1}^n a_i \delta_{n,i}}{\sum_{n=2}^{\infty} \rho \sum_{i=1}^n \delta_{n,i}} = \frac{2}{3} \bar{l}^2 n^2 K_n. \quad (3.69)$$

A figura (3.5) mostra o gráfico de $\langle a_n \rangle$ versus n , juntamente com os dados experimentais obtidos por Glazier⁶ e os resultados teóricos de Marder²³, referido na seção 2.2.2. Observa-se uma boa concordância dos nossos resultados com os experimentos para todos os valores de n .

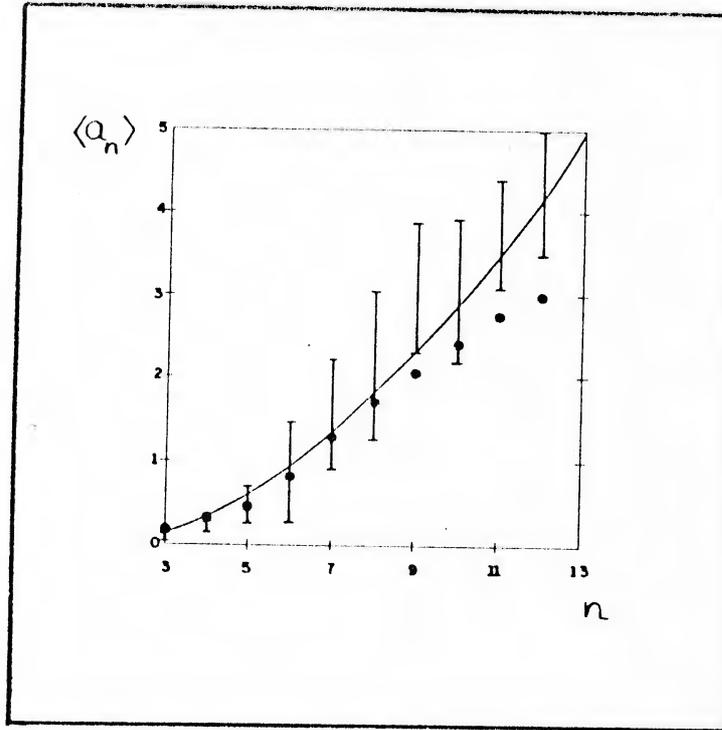


Fig. 3.5

A área média das células, $\langle a_n \rangle$, versus n . As barras referem-se aos resultados experimentais de Glazier et alii⁶ e os círculos cheios são os resultados teóricos de Marder como na ref. (23). A linha cheia corresponde aos nossos resultados.

d) Energia de Perímetro Médio das Células de n lados,

$E_p(n)$:

$$E_p(n) = \frac{\sum_p \rho \sum_{i=1}^n \frac{\sigma}{2} p_i \delta_{n,n}}{\sum_p \rho \sum_{i=1}^n \delta_{n,n}} = n \frac{\sigma}{2} \quad (3.68)$$

Este resultado poderia ter sido inferido a partir da equação (3.55 f): o perímetro médio é proporcional a n .

e) A Distribuição em Número de Lados, W_n :

$$W_n = \frac{\sum_p \rho \sum_{i=1}^n \delta_{n,n}}{\sum_p \rho N} = \frac{\exp[-(x_4 + x_3 \frac{1}{2})n] k_n n^3}{\Theta_1} \quad (3.69)$$

onde Θ_1 é dado pela eq. (3.67). A figura (3.6) apresenta o gráfico de W_n versus n . Existe um máximo para valores de n entre 4 e 5.

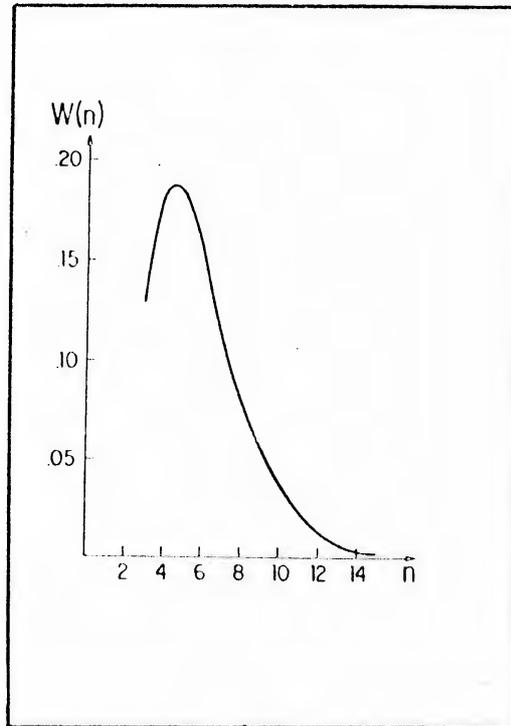


Fig. 3.6

A função distribuição de células de n lados, W_n , como função de n .

f) O Segundo Momento μ_2 da Distribuição W_n :

$$\mu_2 = \frac{\sum_{n=3}^{\infty} \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2 \frac{1}{2})n] (n-6) k_n n^2}{\sum_{n=3}^{\infty} \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2 \frac{1}{2})n] k_n n^3} = 3.95 \quad (3.70)$$

Este valor é mais próximo dos encontrados experimentalmente para bolhas de sabão por Aboav⁸, isto é, $\mu_2 \approx 3.0$. No entanto, o sistema analisado por Aboav estava ainda em evolução e mostra uma tendência de aumentar μ_2 . O valor de μ_2 calculado pode ser interpretado, como anteriormente, como um valor limite para tempos muito grandes (limite $t \rightarrow \infty$). O sistema evolui para maiores valores de μ_2 porque assim aumenta

a entropia, como veremos no capítulo seguinte. A fig. (1.13) mostra as distribuições W_n obtidas por Aboav para várias etapas de tempo, ou seja, para vários valores de μ_2 . Pode-se observar que, à medida que μ_2 cresce, o máximo de W_n , inicialmente em $n = 6$, sofre um deslocamento para valores menores de n , aproximando-se da forma apresentada na fig. (3.6), que é o resultado dos nossos cálculos, reforçando a idéia que esta forma de W_n é o limite para $t \rightarrow \infty$.

g) O Valor esperado do Número Total de Células, $\langle N \rangle$:

$$\langle N \rangle = \frac{3Q_1 A}{2Q_2 l^2} \quad (3.71)$$

Quando o comprimento médio dos lados, l , aumenta, a área média por célula, η , aumenta proporcionalmente a l^2 (ver eq. 3.69). Assim, a dependência de $\langle N \rangle$ com o inverso do quadrado de l era esperada.

A entropia e a energia livre também podem ser calculadas. A entropia fica

$$S = k_B \left[3.598 + \ln \left(\frac{41C}{61\lambda} \right) \right] - \frac{3Q_1 A}{2Q_2 l^2} \quad (3.72)$$

onde consideramos $C = \lambda^5$. A constante λ tem o mesmo significado que na seção anterior, é característica de cada sistema e define o menor valor possível de l , ou seja, $l > \lambda$.

Na região $l > \lambda$, a entropia é sempre positiva e é uma função decrescente de l , como mostra a figura (3.7).

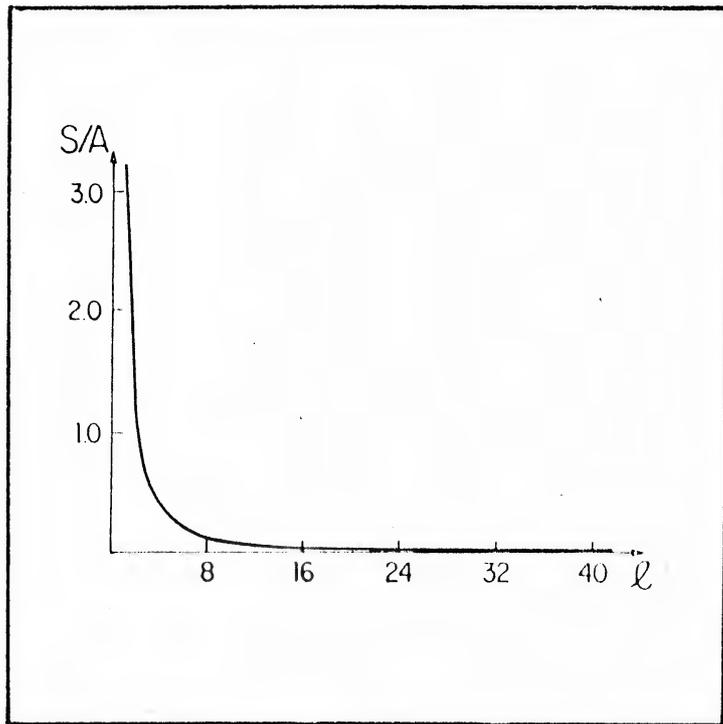


Fig. 3.7

A entropia por unidade de área como função de l , o comprimento médio dos lados das células.

A energia total é

$$\langle E \rangle = \frac{300 \cdot A}{200} + kT \ln \left(\frac{400}{81 \cdot 5} \right) \quad (3.73)$$

O primeiro termo da eq. (3.73) é a energia de perímetro, cresce quando $\langle N \rangle$ cresce, isto é, quando l decresce. O segundo termo é a energia térmica e é constante para uma temperatura fixa.

O comportamento da energia livre determina a configuração final de equilíbrio para processos isotérmicos. Neste caso o segundo termo da eq. (3.73) é constante e nós definimos uma energia dependente de l como

$$F = \langle E \rangle - TS = \frac{300 \cdot A}{200} - kT \left[8.508 + \ln \left(\frac{400}{81 \cdot 5} \right) \right] \quad (3.74)$$

onde E_p é o primeiro termo do lado direito da eq. (3.73), ou seja, a energia de perímetro.

A figura (3.8) mostra gráficos de F/A versus ℓ para diferentes valores de temperatura. Como na seção anterior, temos dois diferentes comportamentos, dependendo da temperatura. Para baixas temperaturas, $T \leq 0,72 \cdot 10^3 / 2k_B$, a energia livre é uma função monotonicamente decrescente de ℓ , implicando que, se ℓ pode variar, o sistema evolui para valores cada vez maiores de ℓ , sem que haja uma configuração final, estável. Nesta evolução, a distribuição W_n permanece inalterada e $\mu_2 = 5,98$. Este tipo de situação pode acontecer no crescimento normal de grãos metalúrgicos : os grãos aumentam de tamanho sem que W_n varie. Este aumento do tamanho dos grãos, no entanto, não se dá indefinidamente. Existe um tamanho de grão, a uma dada temperatura, para o qual o crescimento pára, como já foi mencionado no capítulo 1. Por outro lado, isto pode significar apenas que defeitos na rede estejam impedindo um crescimento dos grãos .

Para altas temperaturas a energia livre apresenta um máximo (e um mínimo, mas este localiza-se na região não física $\ell < \lambda$). Neste caso, as células podem crescer ou diminuir dependendo do valor inicial de ℓ .

Note que, se ℓ é muito grande, o valor esperado $\langle N \rangle$ pode ser pequeno demais para que os argumentos estatísticos aqui utilizados continuem valendo. Também, como já foi observado,

as temperaturas características podem variar de sistema para sistema devido aos valores de θ e λ .

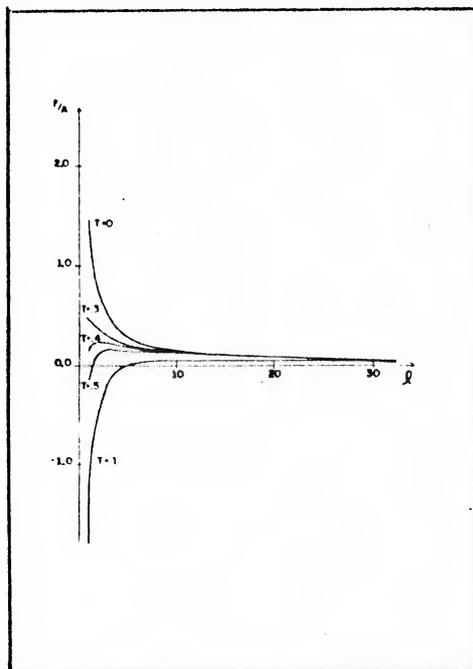


Fig. 3.8

A energia livre por área versus \bar{l} , o comprimento médio dos lados, para diferentes valores de temperatura. As unidades de F/A , \bar{l} e T são $\theta/2\lambda$, λ e $\theta\lambda/2k_B$ respectivamente.

3.4 - Conclusões deste Capítulo

Neste capítulo nós apresentamos um método original de estudar estruturas celulares aleatórias bidimensionais. Utilizamos os métodos da Mecânica Estatística, e a sua derivação através do Princípio de Máxima Entropia, e trabalhamos no Super-Ensemble, definido no início deste capítulo. Consideramos dois termos de energia: a) um termo proporcional a área, representando a energia térmica e b) outro termo proporcional ao perímetro, para descrever sistemas tais como bolhas de

sabão e agregados metalúrgicos, que têm sua dinâmica governada pela energia acumulada nas interfaces das células. Impusemos inicialmente vínculos a) de preenchimento de área, b) topológico (condição de Euler), c) de energia e d) um vínculo geométrico não holonômico que estipula como área máxima das células de n lados e perímetro p a área do polígono regular correspondente. Os resultados demonstraram discrepâncias em relação aos experimentos e simulações numéricas com referência à distribuição em número de lados e à área e perímetro médios das células de n lados. Em particular, o perímetro médio das células de n lados, nestes primeiros cálculos, revelou-se independente de n , implicando que células com poucos lados apresentassem comprimentos médios de lados mais longos que os das células com maior número de lados, fato este incompatível com o requisito do preenchimento completo de uma superfície plana.

Este resultado diagnosticou a necessidade de um novo vínculo que correlacionasse o perímetro e o número de lados das células. A correlação mais simples é dada pela imposição de um lado médio comum a todas as células, independente do número de lados^{*}. Este vínculo adicional, além da vantagem puramente geométrica de possibilitar que células com diferentes

* Outra possibilidade para o lado médio das células de n lados, ρ_n , não investigado, seria $\rho_n = a + b/n$, onde a e b são constantes. Nestes casos $\langle p_n \rangle = an + b$.

números de lados sejam vizinhas umas das outras, ainda traz consigo o resultado experimental que o perímetro médio das células de n lados seja proporcional a n (lei do perímetro). Como mostram as figs. (3.5) e (3.6), comparadas às figs. (1.13), (1.19) e (2.2), a concordância das previsões teóricas com os experimentos e simulações é bastante boa, principalmente se considerarmos estas previsões como configurações limites para $t \rightarrow \infty$ no que se refere à distribuição W_n .

Devido ao tipo de vínculos impostos ao sistema, procuramos sempre a distribuição W_n que maximiza a entropia. No entanto, observa-se que alguns sistemas, além de apresentarem modificações quanto ao tamanho das células (l), apresentam também evolução no que se refere à distribuição de número de lados. O parâmetro que descreve esta evolução é o segundo momento μ_2 . Os valores de μ_2 encontrados na literatura são todos menores que $\mu_2 = 5,98$, ou seja, menores que o valor de μ_2 da configuração limite. Nos sistemas nos quais W_n varia o valor de μ_2 aumenta no tempo. Ainda, não consideramos termos de energia que estejam relacionados com o número de lados das células. Sabe-se, como será discutido no capítulo a seguir, que as células podem apresentar termos que dependam não linearmente de n , possivelmente com mínimo em $n = 6$, oriundos, por exemplo, do ângulo entre os lados das células (a energia deve ser mínima se os ângulos forem de 120°). Estes termos introduzem uma dependência de μ_2 na energia do sistema. No capítulo 4 consideramos um termo proporcional a $(n - 6)^2$. Estados com $\mu_2 < 5.98$ são então possíveis, e a energia livre diminui, em geral, se μ_2 cresce.

4 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DA DISTRIBUIÇÃO W_n E ENERGIA DE CURVATURA

4.1 - Introdução

Nos capítulos 1 e 2 foram apresentados diversos aspectos da evolução de sistemas celulares aleatórios como as espumas de sabão e agregados metalúrgicos, observados experimentalmente ou em simulações numéricas.

Para a espuma de sabão, a evolução depende do grau inicial de desordem, como indicam as observações de Glazier e colaboradores ⁶. O parâmetro mais indicado para medir o grau de desordem é o segundo momento da distribuição W_n , μ_2 . Para valores iniciais de μ_2 muito pequenos, o sistema apresenta quase todas as células com seis lados, parece estar em um estado de equilíbrio metaestável e a evolução temporal é tal que as regiões com μ_2 maiores "invadem" as regiões "ordenadas", como mostram as figuras (1.17). Para valores iniciais maiores de μ_2 , a evolução se dá na forma descrita por Aboav ⁸: μ_2 cresce linearmente com d , a intersecção linear (diâmetro típico) das bolhas, ou seja, a desordem cresce à medida que o tempo transcorre e as bolhas são cada vez maiores. Os dados experimentais

existentes na literatura não permitem concluir qual o valor limite de μ_2 já que os experimentos são interrompidos com valores de μ_2 ainda em crescimento. Na simulação numérica da ref. (33) a estabilização aparentemente ocorreu em $\mu_2 \approx 2,0$, e nas simulações das refs. (12) isto não parece ter ocorrido. Em todo o caso, para qualquer experimento ou simulação, $\mu_2 < 5,98$ (valor obtido no capítulo anterior).

Em um artigo recente, C.J. Beenakker³⁰ desenvolveu uma teoria usando aproximação de campo médio para a evolução da espuma de sabão. Neste trabalho, o autor minimiza a energia livre do sistema, porém assume a priori que as células representativas são polígonos regulares e encontra uma solução na qual os sistemas oscilam entre ordem (pequeno μ_2) e desordem (altos μ_2) indefinidamente. Este comportamento nunca foi observado embora os experimentos de Glazier, Gross e Stavans⁶ tenham evoluído o bastante, segundo os dados de Beenakker, para que a oscilação pudesse ter ocorrido.

No caso de agregados metalúrgicos a situação é um pouco diferente: os grãos param de crescer, atingindo um tamanho máximo, a uma dada temperatura. Além disso, uma característica do crescimento normal dos grãos metalúrgicos é a propriedade de escala¹⁸: uma simples mudança de escala é suficiente para fazer com que as distribuições de forma (número de lados em 2D) e tamanhos de dois estágios bem separados no tempo de um agregado sejam similares, ou seja, os grãos crescem sem variar a distribuição W_n e com μ_2 da ordem de 2 ou 3.

O modelo para sistemas celulares aleatórios bidimensionais discutido no capítulo 3 descreve a evolução (quase estática) do tamanho das células através do parâmetro λ , lado médio das células, mas a distribuição W_n não varia com λ e o segundo momento apresenta o valor $\mu_2 = 5.98$. Portanto este tratamento não descreve completamente a evolução de espumas de sabão, já que W_n é invariante no tempo, nem dos agregados metalúrgicos para os quais $\mu_2 < 5.98$.

No entanto, sistemas como bolhas de sabão podem ser formadas de maneira tal que possuam pequenos valores iniciais de μ_2 e ainda obedeçam à lei de Aboav-Weaire e ao princípio cosmológico, o que permite considerá-los em equilíbrio estatístico^{8 12}. Do ponto de vista da Mecânica Estatística isto significa que, para tratar um sistema com um dado valor de μ_2 devemos trabalhar em um novo ensemble fixando o valor médio $(n-6)^2$. Podemos então simular os diferentes estágios de uma evolução quase - estática, supondo que o sistema passa por uma sucessão de estados de equilíbrio com valores de μ_2 pré-determinados, cada um representado pela função densidade que maximiza a entropia no ensemble (sujeita a vínculos que diferem no valor fixado de μ_2). É claro que a evolução deve se dar em direção a valores cada vez mais baixos da energia livre para processos isotérmicos. Usando esta hipótese nós descreveremos a evolução da espuma de sabão na seção 4.2.

Por outro lado, não consideramos até aqui a energia associada aos ângulos formados por lados que se encontram em um

mesmo vértice. Este termo está relacionado com a curvatura dos lados, que é, em média, zero para $n = 6$, quando a energia associada à curvatura apresenta um mínimo: para que os vértices estejam em equilíbrio é preciso que os ângulos sejam de 120° (polígonos com $n \neq 6$ têm, em geral, ângulos internos $\neq 120^\circ$). O termo de energia mais simples que apresenta um mínimo em $n = 6$ é do tipo $(n-6)^2$. Assim, configuração que apresentam μ_2 mais altos terão também energias de curvatura maiores. Se adicionarmos um termo de energia de curvatura proporcional a $(n-6)^2$, este termo modificará os valores de μ_2 que minimizam a energia livre. Estes resultados são apresentados na seção 4.3.

4.2 - Evolução temporal: O modelo para μ_2 pré-determinado.

Vamos primeiramente considerar um sistema análogo ao da seção 3.3, quer dizer, um sistema formado por células bidimensionais com termos de energia proporcionais à área e ao perímetro das células que preenchem uma dada superfície sem poros ou superposições. Vamos também supor que o lado médio das células é independente do número de lados e adicionar um vínculo que nos permite escolher o valor de μ_2 . Este procedimento é justificado pelo Princípio de Máxima Entropia porque estamos procurando a função densidade ρ de um sistema celular com o menor grau de arbitrariedade possível compatível com a informação disponível; nesta informação incluímos um valor pré-fixado de μ_2 . A hipótese de que as funções densidade assim derivadas descrevem os diferentes estados pelos quais passa uma espuma de sabão durante a sua evolução está baseada no fato de

que tais estruturas sempre obedecem à lei de Aboav-Weaire, isto significa que esta evolução pode ser considerada como uma transformação quase-estática.

O problema é então encontramos a função densidade que maximiza a entropia, respeitando os seguintes vínculos:

$$\sum_i p_i = 1, \quad (4.1a)$$

$$\sum_i p_i \sum_{\alpha} (\sigma_{p,\alpha} \Omega_{\alpha}) = \langle E_{p,\alpha} \rangle, \quad (4.1b)$$

$$\sum_i p_i \sum_{\alpha} \alpha_i = A \quad (4.1c)$$

$$\sum_i p_i \sum_{\alpha} n_{\alpha} = 6 \langle N \rangle \quad (4.1d)$$

$$\sum_i p_i N_i = \langle N \rangle \quad (4.1e)$$

$$\sum_i p_i \sum_{\alpha} \delta_{n_{\alpha}, n} (E_{\alpha} - E_n) = 0, \quad (4.1f)$$

e, para a dispersão

$$\sum_i p_i \sum_{\alpha} (n_{\alpha} - 6)^2 = \mu_p(N) \quad (4.1g)$$

As eqs. (4.1a) a (4.1f) são as mesmas que as eqs. (3.55); na eq. (4.1 b) utilizamos os subíndices p, a para enfatizar que a energia considerada origina-se de termos de perímetro e área. Extremando a entropia generalizada como no capítulo anterior, encontramos a função densidade.

$$\rho = \left(\sum_{n=0}^N \frac{A^n}{C^n N!} \right) \exp \left\{ -x_2 \sum_{i=1}^n (a_i n + a_0) - x_3 \sum_{i=1}^n a_i - x_4 \sum_{i=1}^n n_i - x_5 N - \sum_{i=1}^n x_6 (n_i) (p_i - n_i \ell) - x_7 \sum_{i=1}^n (n_i - b)^2 \right\}, \quad (4.2)$$

onde x_7 é o multiplicador de Lagrange associado à eq. (4.1g) e as outras quantidades estão definidas no capítulo anterior.

A função partição é

$$Z = \sum_{n=0}^N \frac{e^{x_5 n} A^n Q^n}{C^n N!} = \exp \left(\frac{x_5}{C} A(Q) \right), \quad (4.3)$$

agora com Q definido como

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-x_1 n}}{n!} \left[- (x_4 - x_6(n)\ell) n - x_7 (n-b)^2 \right] \int_0^{\infty} da \exp \left[- (x_2 \frac{a}{2} + x_3(n)) a \right] \int_0^{\infty} da \exp \left[- (x_2 + x_3 \alpha) a \right]. \quad (4.4)$$

Substituindo as eqs. (4.2,3 e 4) nas eqs. (4.1) obtêm-se

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_2} = \langle E \rangle, \quad (4.5a)$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_3} = A, \quad (4.5b)$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_4} = b \langle N \rangle, \quad (4.5c)$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_2} = \langle N \rangle, \quad (4.5.d)$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_2(n)} = 0, \quad (4.5.e)$$

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial x_2} = \mu_2 \langle N \rangle \quad (4.5.f)$$

e após alguns cálculos chega-se a

$$x_2 = -x_2 \bar{\alpha}, \quad (4.6)$$

$$x_2(n) = \frac{3}{n^2} - \frac{x_2 \bar{\alpha}}{2} \quad (4.7)$$

e também

$$x_2 = 3 + \bar{\alpha} \left\{ \frac{4l^b}{81k^2} \sum_{n=3}^{\infty} K_n^2 n^5 \exp \left[- (x_2 + x_2 \bar{\alpha} \bar{\alpha}) n - x_2 (n-6)^2 \right] \right\}, \quad (4.8)$$

onde K_n é dado por

$$K_n = \frac{1}{4n} \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{n} \right) \quad (3.24)$$

A eq. (4.8) reduz-se à eq. (3.62) quando $x_7 = 0$, isto é, quando μ_2 não é pré-fixado.

O valor de $(x_2 + x_2 \bar{\alpha} \bar{\alpha})$ depende de x_7 . Para obtê-los devemos resolver numericamente as eqs. (4.5c) e (4.5f), que se reduzem a

$$\sum_{n=3}^{\infty} K_n^4 \exp \left[- (x_2 + x_2 \bar{\alpha} \bar{\alpha}) n - x_2 (n-6)^2 \right] = 6 \sum_{n=3}^{\infty} K_n^3 \exp \left[- (x_2 + x_2 \bar{\alpha} \bar{\alpha}) n - x_2 (n-6)^2 \right], \quad (4.9.a)$$

$$\sum_{n=3}^{\infty} k_n n^3 (n-6)^2 \exp\left[-(\lambda_4 + \lambda_2 \frac{q_1}{2})n - \lambda_1(n-6)\right] = \mu_2 \sum_{n=2}^{\infty} k_n n^3 \exp\left[-(\lambda_4 + \lambda_2 \frac{q_1}{2})n - \lambda_1(n-6)\right] \quad (4.9b)$$

A solução numérica das eqs. (4.9) está resumida na figura (4.1). O valor de $(\lambda_4 + \lambda_2 \frac{q_1}{2})$ quando $x_7 = 0$ é o encontrado na seção 3.3, como esperado. Quando $x_7 \rightarrow \infty$, $(\lambda_4 + \lambda_2 \frac{q_1}{2})$ aproxima-se assintoticamente de 0,542 e $\mu_2 = 0$.

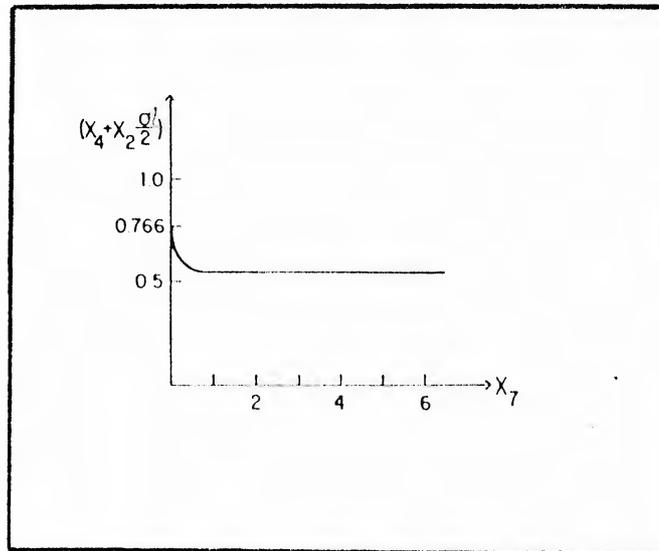


Fig.4.1

A dependência de $(\lambda_4 + \lambda_2 \frac{q_1}{2})$ com x_7 , solução numérica das eqs. (4.9).

Com os valores dos multiplicadores de Lagrange determinados, nós podemos calcular as seguintes quantidades:

a) A distribuição em número de lados, W_n é

$$W_n = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} p \sum_{i=1}^n \delta_{i,n}}{\sum_{n=1}^{\infty} p N} = \frac{K_n n^3 \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2 \frac{1}{2})n - \alpha_3(n-6)]}{\sum_{n=3}^{\infty} K_n n^3 \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2 \frac{1}{2})n - \alpha_3(n-6)]} \quad (4.10)$$

A distribuição W_n depende de x_7 , que é o multiplicador de Lagrange associado ao valor pré-fixado de μ_2 . Em outras palavras, para cada valor de μ_2 a forma de W_n é diferente. As figuras (4.2) mostram W_n versus n para vários valores de μ_2 . A concordância destas figuras com as obtidas experimentalmente ⁸ e em simulações numéricas é boa (compare as figs. (4.13) com as figs. (1.13, 2.1, 2,3)). A figura (4.3) mostra os dados obtidos por Aboav e Langdon ² para a seção micrográfica de MgO. A concordância não é surpreendente, já que os dois primeiros momentos da distribuição W_n foram pré-fixados. A título de comparação, o valor experimental da fig. 4.3 é $\mu_2 \approx 2.3$, o da fig. (4.2f) é $\mu_2 \approx 2,4$.

b) O segundo momento μ_2 :

$$\mu_2 = \sum_{n=3}^{\infty} W_n (n-6)^2 = \frac{\sum_{n=3}^{\infty} K_n n^3 (n-6)^2 \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2 \frac{1}{2})n - \alpha_3(n-6)]}{\sum_{n=3}^{\infty} K_n n^3 \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2 \frac{1}{2})n - \alpha_3(n-6)]} \quad (4.11)$$

A dependência de μ_2 com x_7 é mostrada na figura (4.4). À medida que x_7 aumenta, a probabilidade de existência de células com $n \neq 6$ diminui μ_2 decresce e W_n aproxima-se de uma delta em $n = 6$. Percebe-se $x_7 < 0$ não é uma solução física, porque neste caso os somatórios em n divergem e não existe solução para a eq. (4.9a). Neste caso o valor médio $\langle n \rangle$ é diferen-

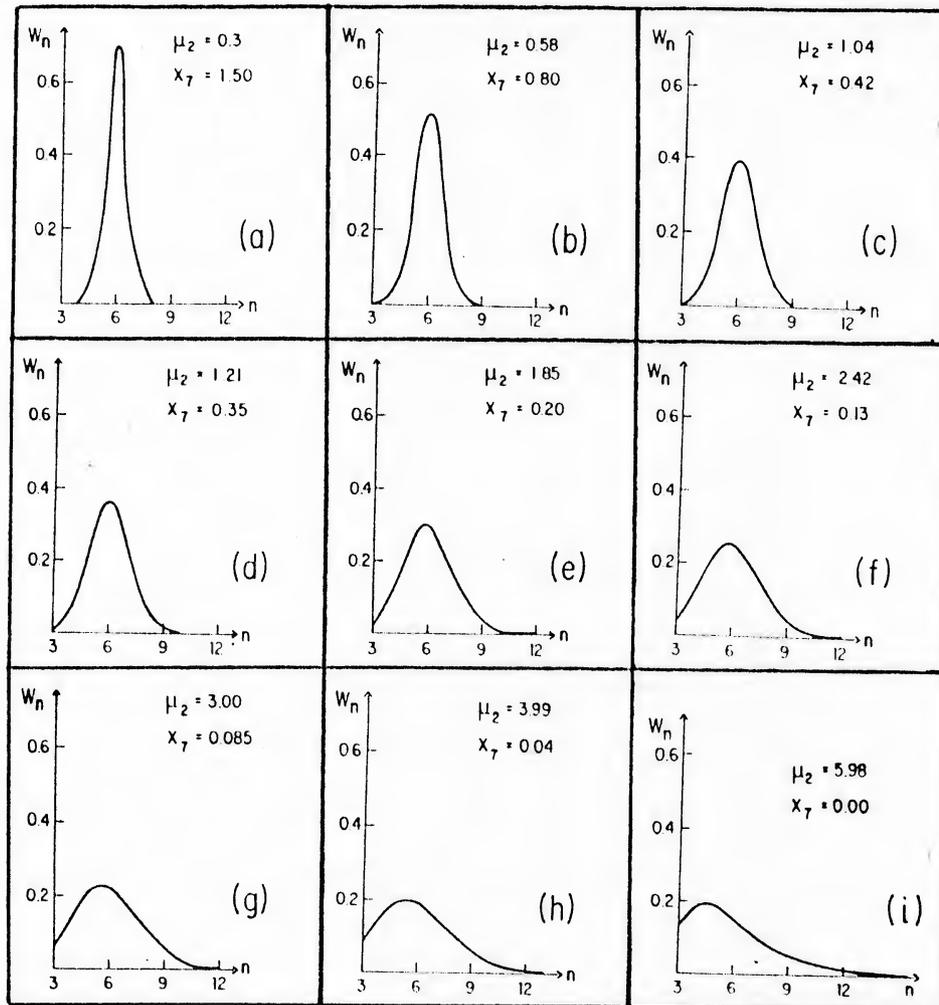


Fig. 4.2

O gráfico de W_n versus n para diferentes valores de μ_2 . Os respectivos valores de μ_2 , x_7 estão indicados no canto superior esquerdo de cada figura.

te de seis significando que vértices aos quais convergem três lados não são estáveis. Existe, então, um máximo valor possível para a dispersão em número de lados (máxima desordem topológica) que acontece em $x_7 = 0$ e corresponde a $\mu_2 = 5.98$, o valor obtido na seção 3.3.

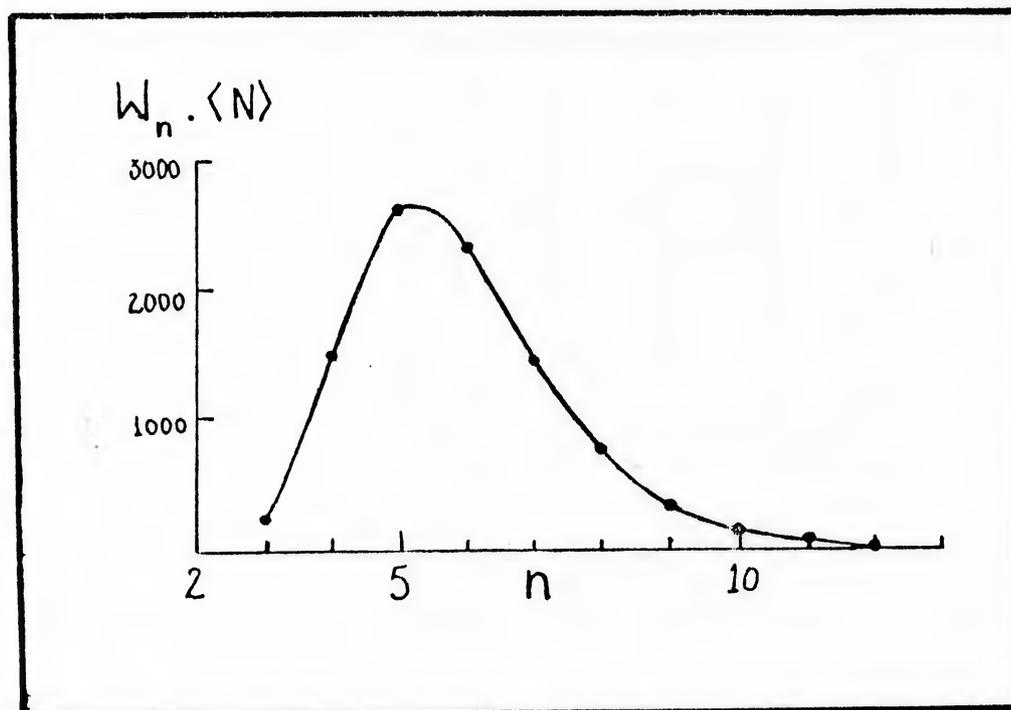


Fig. 4.3

O gráfico de W_n versus n para MgO policristalino, como obtido na ref. 2. O valor de μ_2 é aproximadamente 2,3.

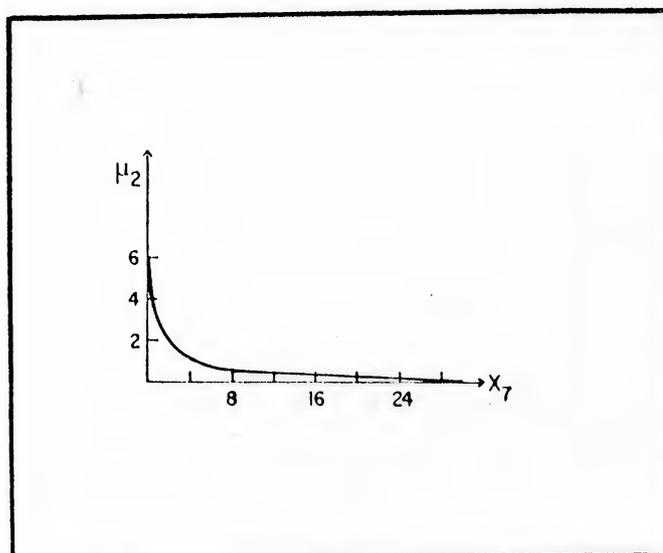


Fig. 4.4

O gráfico de μ_2 versus x_7 ; o maior valor de μ_2 (5.98) é o resultado da seção 3.3.

c) A área média por célula, η , é

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^N \rho \sum_{j=1}^N a_j}{\sum_{i=1}^N \rho N} = \frac{2l^2 Y_2(x_7)}{3 Y_1(x_7)} \quad (4.12)$$

onde

$$Y_1(x_7) = \sum_{n=3}^{\infty} P_n n^3 \exp\left[-(x_4 + x_2 \frac{\sigma}{2} l)n - x_7(n-6)\right] \quad (4.13a)$$

e

$$Y_2(x_7) = \sum_{n=3}^{\infty} k_n^2 n^5 \exp\left[-(x_4 + x_2 \frac{\sigma}{2} l)n - x_7(n-6)\right] \quad (4.13b)$$

Assim, a área média depende do valor de x_7 , e portanto, de μ_2 . A dependência de η com x_7 e com μ_2 é mostrada na figura (4.5). Para um mesmo lado médio σ , a área média η cresce com μ_2 , aproximando-se do valor de $\eta = \frac{2}{3} l^2 (k_n n^2)_{n=6}$ a medida que $\mu_2 \rightarrow 0$, quando todas as células apresentam 6 lados. O maior valor de η acontece quando a dispersão em n é a maior possível ($\mu_2 = 5.98$) porque o número de células com muitos lados, que podem apresentar maiores áreas para o mesmo perímetro, cresce com μ_2 .

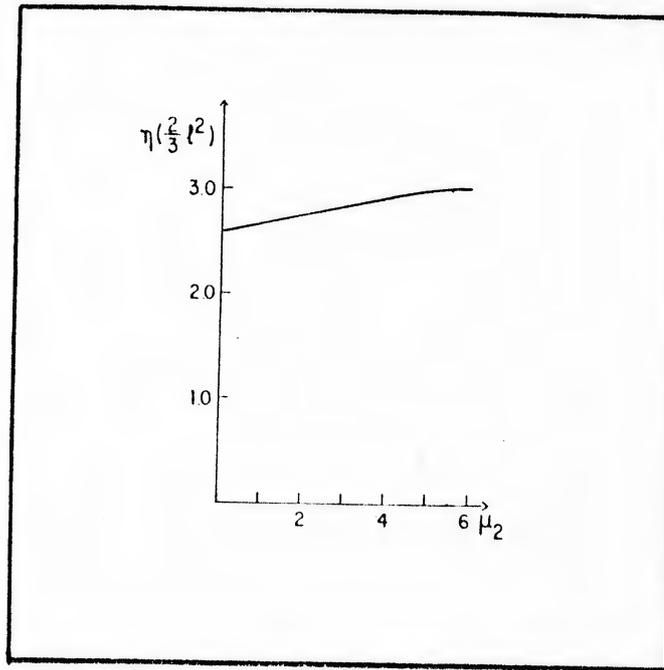


Fig. 4.5

A dependência da área média η com μ_2 . Com maior dispersão na distribuição $W_n(\mu_2 \rightarrow 5.98)$, η cresce.

d) A área média das células de n lados $\langle a_n \rangle$ é

$$\langle a_n \rangle = \frac{\sum_{n=3}^{\infty} p \sum_{i=1}^n a_i \delta_{n,i}}{\sum_{n=3}^{\infty} p \sum_{i=1}^n \delta_{n,i}} = \frac{2}{3} \ell n^2 k_n \quad (4.14)$$

A área média das células de n lados não depende do valor de x_7 ou μ_2 . Este fato é consistente com os resultados experimentais de Glazier et al.⁶ (ver fig. 1.19) e de simulações numéricas¹² (ver fig. 2.2), onde a forma de $\langle a_n \rangle$ versus n não varia à medida que o sistema evolui. A eq. (4.14) é idêntica à eq. (3.55), como era esperado, já que os resultados desta

seção reduzem-se aos resultados da seção 3.3 se $x_7 = 0$.

e) O valor esperado do número total de células, $\langle N \rangle$, é

$$\langle N \rangle = \frac{A}{\eta} = \frac{3 Y_1(x_7) A}{2 Y_2(x_7) \ell^2} \quad (4.15)$$

O valor esperado $\langle N \rangle$ depende de x_7 através de $Y_1(x_7)$ e $Y_2(x_7)$ definidos nas eqs. (4.13). Como $\langle N \rangle$ é inversamente proporcional a η , a área média das células, $\langle N \rangle$ decresce com μ_2 : quanto maior a dispersão em n , tanto menor é o número de células presentes na estrutura. $\langle N \rangle$ também é proporcional a ℓ^{-2} , o que é evidente.

f) A energia média das células de n lados, $\langle \epsilon \rangle$ é

$$\epsilon_{p,a}(n) = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} p \sum_{i=1}^n (\frac{\sigma p_i}{2} + a a_i) \delta_{n,n}}{\sum_{n=1}^{\infty} p \sum_{i=1}^n \delta_{n,n}} = \frac{\sigma n \ell + a \langle a_n \rangle}{2} \quad (4.16)$$

onde $\langle a_n \rangle$ é dada pela eq. (4.14). A energia média $\epsilon_{p,a}(n)$ não depende de μ_2 , portanto, é igual à obtida na seção (3.3). Isto acontece porque os modelos descritos nas duas seções referem-se a células similares: células cujos termos de energias são os mesmos. A diferença entre configurações com diferentes dispersões reside apenas no número relativo de células de n lados presentes, ou seja, em W_n . Porém, como veremos, a consideração da energia de curvatura associada ao valor de μ_2 modifica a energia média das células de n lados.

g) A energia do sistema \bar{e}

$$\langle E_{p,a} \rangle = \sum_{i=1}^3 W_i \langle E_i \rangle = \left[\frac{90 \gamma_2(x_2) A}{2 \gamma_2(x_2) l} + \Omega \Lambda \right] , \quad (4.17)$$

onde o primeiro termo do lado direito \bar{e} é a energia de perímetro e o segundo corresponde à energia térmica.

Quando o comprimento médio dos lados, l , cresce, a energia da estrutura diminui e quando o segundo momento, μ_2 , cresce, $\langle E_{p,a} \rangle$ também diminui, devido ao primeiro termo do lado direito da eq (4.17). Assim, à temperatura zero, o menor valor da energia livre, que é igual à energia da estrutura, ocorre para $\mu_2 = 5.98$ e $l \rightarrow \infty$.

h) A entropia

A entropia \bar{e} é definida na eq. (3.17). Para a função densidade dada pela eq. (4.2), a entropia \bar{e}

$$S = k_B \left\{ 4 + 6(x_1 + x_2) l + x_1 \mu_2 + \ln \left(\frac{4 l^3 \gamma_2(x_2)}{81 \lambda^3} \right) \right\} \frac{3 \gamma_2(x_2) A}{2 \gamma_2(x_2) l} , \quad (4.18)$$

que se reduz à eq. (3.72) se $x_7 = 0$. A constante λ é definida como anteriormente: se $l \gg \lambda$ a entropia \bar{e} sempre positiva e $S \rightarrow 0$ quando $l \rightarrow \infty$.

i) A energia livre

Uma vez que a temperatura constante, o termo de energia que depende da área é constante (ver eq. 4.17) escrevemos a energia livre dependente de l e μ_2 como

$$F = E_p - T \Delta S = \frac{96 \gamma (\sigma_1) A}{2 \gamma_0 (\sigma_1) l} - k_B T \left[4 + 3 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right) l + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \mu_2 - \ln \left(\frac{96 \gamma (\sigma_1) A}{2 \gamma_0 (\sigma_1) l^2} \right) \right] \quad (4.19)$$

onde E_p é o primeiro termo da eq. (4.17) (energia de perímetro) e T é a temperatura.

Nas figuras (4.6) representamos F/A como função de comprimento médio l e da dispersão μ_2 para diferentes valores de temperatura. A fig. (4.6a) refere-se a $T = 0$. Neste caso não existe um mínimo local e o menor valor de F/A acontece para $\mu_2 = 5.98$ e $l \rightarrow \infty$. Isto pode ser interpretado da seguinte maneira: se o sistema pode evoluir quase estaticamente para diferentes valores de l e μ_2 , a evolução é tal que o tamanho médio das células cresce indefinidamente e μ_2 se aproxima do valor limite, $\mu_2 = 5.98$. Para valores de temperatura finitos, mas suficientemente baixos, este comportamento de F/A com l e μ_2 se repete, como mostra a fig. (4.6b). Esta evolução prevista pelo modelo teórico, concorda com a evolução de espumas de sabão encontrada experimentalmente¹⁸ e com simulações numéricas¹². A unidade de temperatura usada é $\sigma_1 / 3 k_B$, que depende das características de cada sistema.

4.3 - A Energia de Curvatura

Nas estruturas celulares bidimensionais o vértice estável é aquele que apresenta ângulos de 120° entre os lados que nele se encontram. Assim, o favo de mel perfeito é o mais estável destas estruturas. O fato de que os vértices de uma estrutura celular com $\mu_2 \neq 0$ ($W_n \neq \delta_{n,6}$) apresentem ângulos de 120° significa que alguns lados são curvos o que implica uma quantidade adicional de energia no sistema. Todavia, pode acontecer que alguns ângulos difiram de 120° e, neste caso, a energia do sistema também aumenta. Para uma espuma de sabão, a estabilidade dos vértices é grande, os ângulos são de 120° e os lados se curvam. A curvatura é originária de uma diferença de pressão Δp do gás dentro de duas bolhas que compartilham um dado lado curvo. Devido a esta diferença de pressão o gás difunde-se pelas paredes semipermeáveis das bolhas e o tamanho das células muda.

Tanto para termos de energia originários da curvatura dos lados como para aqueles devido a desvios nos ângulos, o mínimo ocorre, em média, para $n = 6$ (somente hexágonos podem apresentar lados retos e todos ângulos de 120°). Vamos estudar o termo de energia mais simples que apresente um mínimo em $n=6$, ou seja, vamos considerar um termo de energia proporcional a $(n - 6)^2$. No fim do capítulo, em um apêndice, apresentaremos uma dedução mais acurada de um termo de energia de curvatura.

Assim, vamos supor um novo termo de energia, E_c , como se-

que:

$$E_p = D \sum_{i=1}^N (n_i - a)^2 \quad (4.21)$$

onde D é um fator com dimensões de energia, característico de cada sistema.

Com este termo a energia média do sistema é

$$\langle E \rangle = \langle E_{p_1} \rangle + \langle L_p \rangle + \langle E_{p_2} \rangle + D \mu_2 \langle N \rangle \quad (4.22)$$

e então fica evidente que o valor de D pode modificar o valor de μ_2 que minimiza a energia livre, F .

A expressão para F fica, então,

$$F = \frac{30 \gamma_1(x_1) A}{2 \gamma_2(x_2) \ell} - k_B T \left[4 + 6(x_1 + x_2 \frac{A}{2} \ell) - \ln \left(\frac{30 \gamma_1(x_1) A}{4 \gamma_2(x_2) \ell^2} \right) \right] \quad (4.23)$$

$$+ \frac{3 \gamma_2(x_2) A}{2 \gamma_2(x_2) \ell^2} + \mu_2 \left(D - k_B T x_2 \frac{3 \gamma_2(x_2) A}{2 \gamma_2(x_2) \ell^2} \right)$$

Podemos ver que, para valores suficientemente altos de μ_2 , o primeiro termo da eq. (4.23) (energia de perímetro) é dominante e a energia de curvatura não muda a situação: um maior valor de μ_2 leva a maiores valores de η , diminuindo a energia de perímetro e portanto, a energia do sistema. Neste caso, o valor esperado do número de células, $\langle N \rangle$, é pequeno e o termo de energia de curvatura ($\sim D \mu_2 \langle N \rangle$) não é relevante. No entanto, dependendo da constante D , o valor de ℓ necessário para que a energia de perímetro possa reger o comportamen-

to de F , é tão alto (e $\langle N \rangle$ tão pequeno) que saímos do limite de validade da Mecânica Estatística.

Para $\ell \rightarrow 0$, $F \rightarrow \infty$ devido ao termo logarítmico da entropia, mas $\ell < \lambda$ é uma região não física, para a qual $S < 0$, como já discutimos no capítulo anterior.

Para valores pequenos do comprimento médio dos lados, ℓ , mas maiores que a constante λ , o termo de curvatura é relevante e o comportamento da energia livre depende dos valores relativos da temperatura T e da constante D . Em especial, para $T = 0$, a energia livre fica

$$F(T=0) = (6D/\ell^2 + D/\ell^2) \ln \dots \quad (4.24)$$

Os dois termos competem entre si: o aumento da dispersão aumenta a energia de curvatura por célula (D/ℓ^2) mas diminui $\langle N \rangle$ ($\langle N \rangle = A/\eta$), para um valor fixo de ℓ . Assim se $D = 0$, o valor mais baixo de F ocorre para $\mu_2 = 5.98$ como na fig. (4.6a) mas, à medida que D cresce, esta situação se reverte como mostram as figs. (4.7a), (4.8a) e (4.9a). Assim, a energia de curvatura é responsável pelo ordenamento. Numa rede atômica, microscópica (por exemplo, uma rede hexagonal como ligações do tipo Sp^2), variações nos ângulos das ligações aumentam bastante a energia do sistema e o estado ordenado é o de mínima energia livre.

À medida que a temperatura cresce, a entropia contribui

cada vez mais na energia livre. Na região de pequenos valores de ℓ esta contribuição se faz notável primeiramente quando a dispersão em $n(\mu_2)$ é suficientemente alta para que a entropia seja relevante, mas suficientemente baixa para que o termo em energia de curvatura não seja mais importante do que ela. Surgem então ondulações na superfície que representa F como função de μ_2 e ℓ , como pode ser visto nas figs. (4.7b e c), (4.8ced) e (4.9).

Finalmente, se a temperatura é suficientemente alta, o termo de energia de curvatura é dominado pela entropia ($k_B T \lambda > D$) e a situação é tal que mesmo que o valor de μ_2 do equilíbrio a $T = 0$ seja zero, a desordem aumenta com a temperatura.

Em sistemas macroscópicos a energia de perímetro é dominante e por isso, as estruturas desordenadas são mais estáveis (D e $k_B T$ são pequenos em relação a $\lambda/2$).

4.4 - Conclusões

Neste capítulo estendemos o modelo apresentado no capítulo 3 para tratar da evolução de sistemas celulares aleatórios bidimensionais. Consideramos como informação relevante a área coberta pelas células, o comprimento médio dos lados e a dispersão μ_2 da distribuição em número de lados, W_n . Obtivemos assim a função densidade com o menor grau de arbitrariedade, compatível com a informação disponível a respeito do sis-

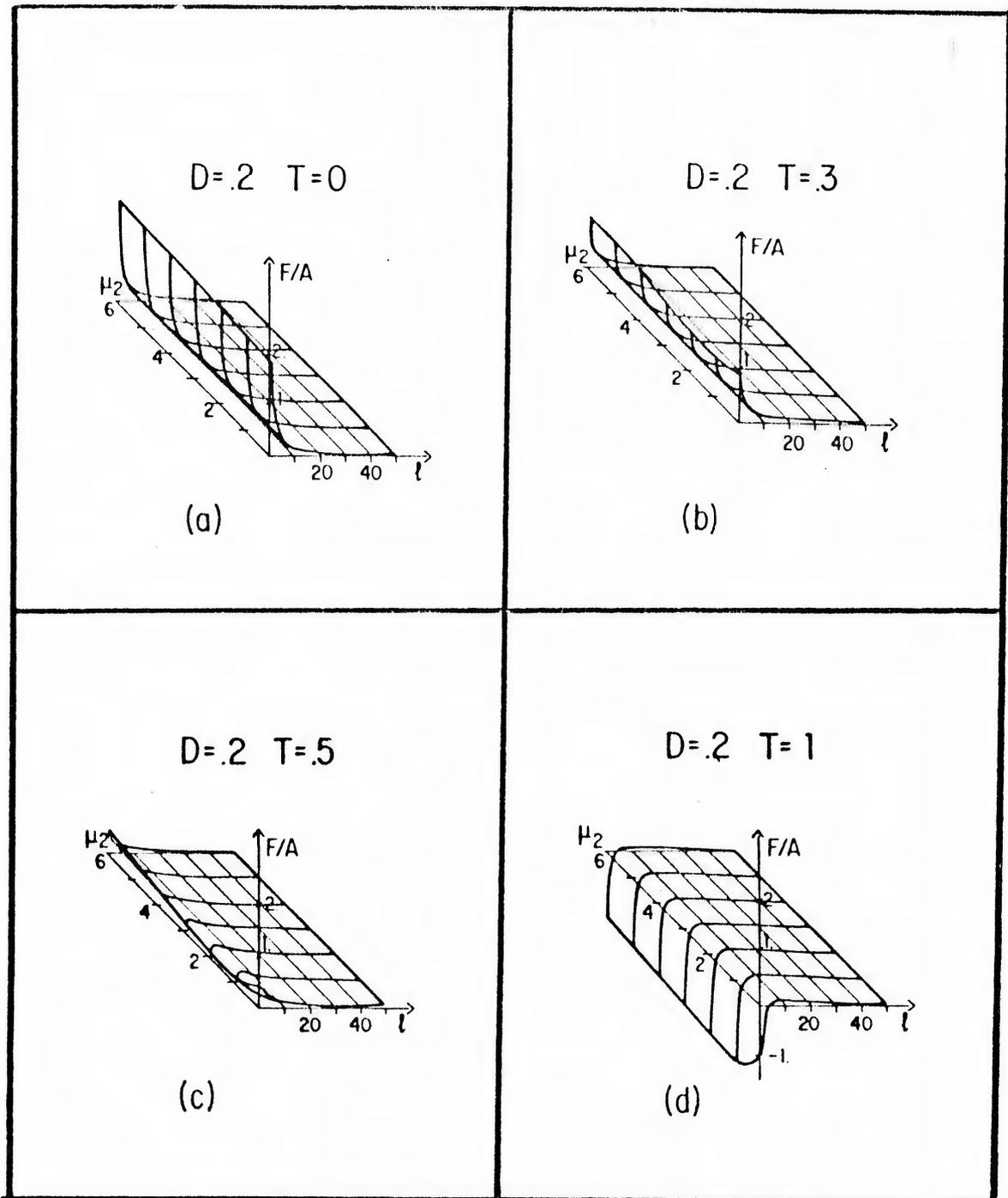


Fig. 4.7

A energia livre por área, F/A , para $D = 0.2$ $\lambda/2$ como função de μ_2 e t , para diversos valores de temperatura. As unidades de F/A , t e T são $(\lambda/2)$, λ e $(\lambda/2)k_B$, respectivamente.

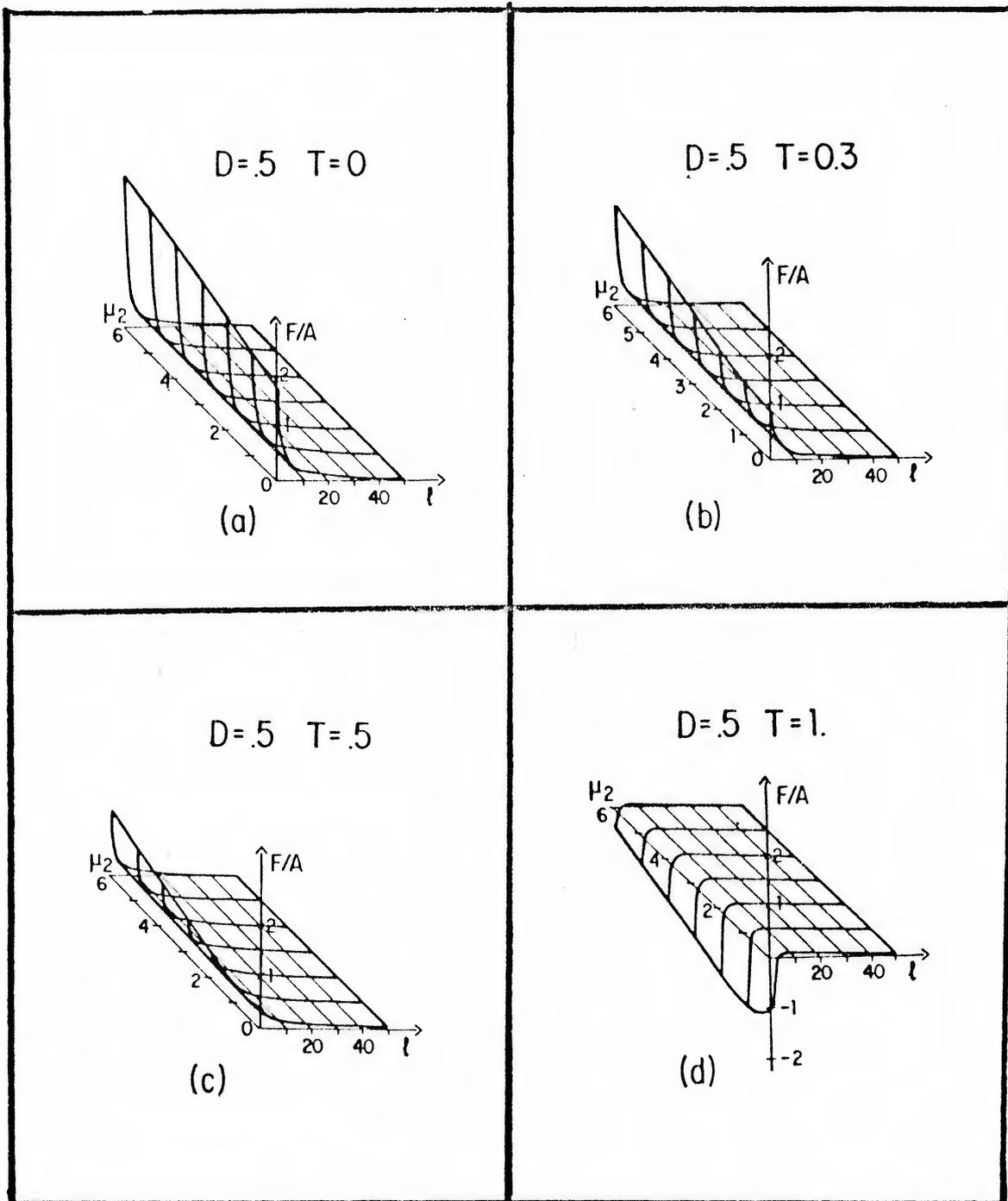


Fig. 4.8

A energia livre por área F/A , para $D=0.5$, como função de μ_2 e ℓ , para diversos valores de temperatura. As unidades de F/A , ℓ e T são σ/λ , λ e σ/λ , respectivamente.

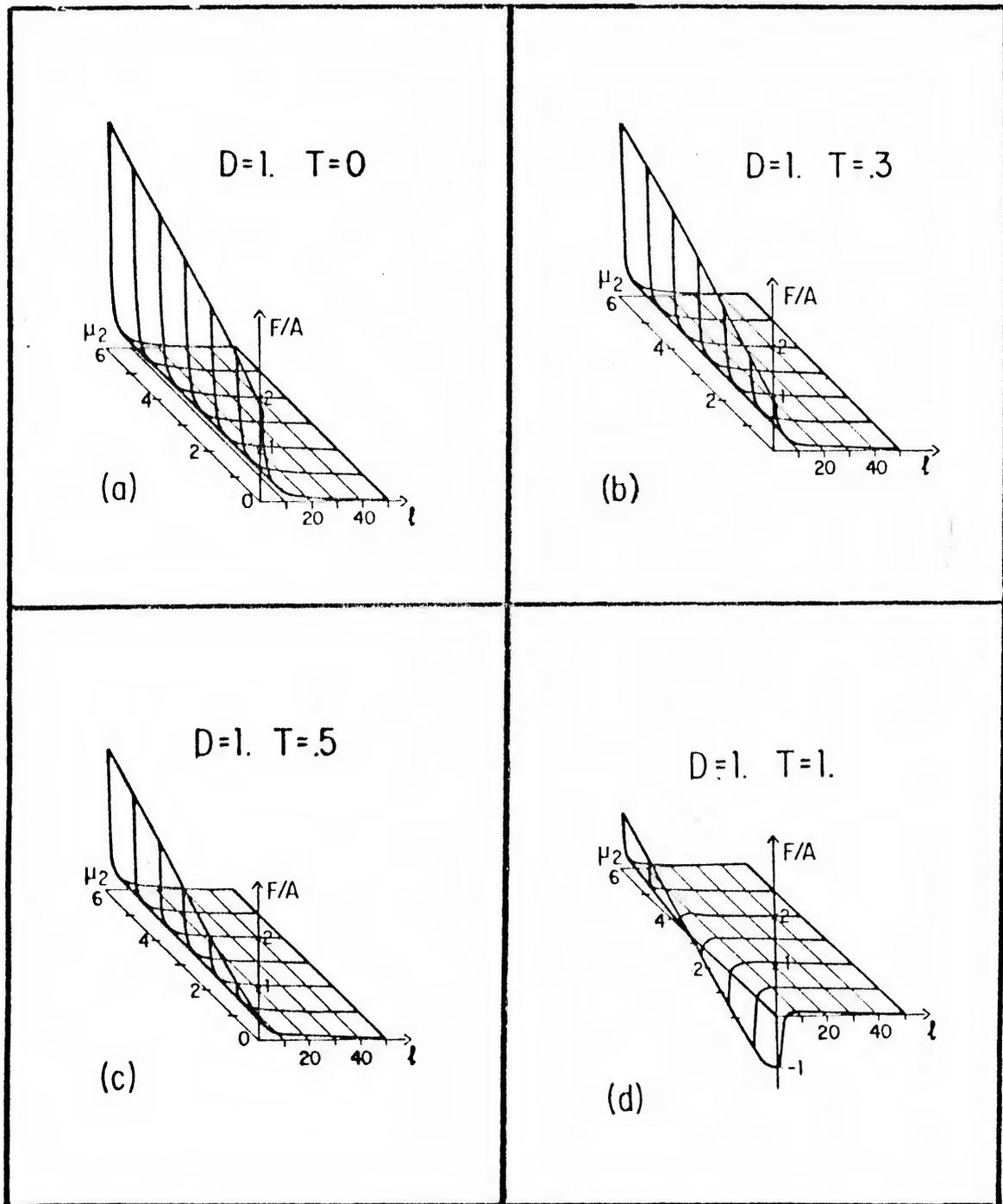


Fig. 4.9

A energia livre F/A para $D = 1.0$ ($\lambda/2$) como função de μ_2 e t , para diversos valores de temperatura. As unidades de F/A , t e T são $(kT)/\lambda$, λ e $(kT)/\lambda$, respectivamente.

tema, de acordo com o Princípio de Máxima Entropia. Através desta função densidade, calculamos quantidades tais como a distribuição em número de lados W_n , eq. (4.10) (ver fig. (4.2)), a área média das células η , eq. (4.12) e a área média das células de n lados $\langle a_n \rangle$, eq. (4.14), que concordam bastante bem com dados experimentais e simulações numéricas.

Supondo primeiramente termos de energia interna (proporcional à área) e de perímetro, obtivemos a energia livre como função de l , o lado médio das células, e de μ_2 para diferentes valores de temperatura. Dentro deste modelo, o maior valor possível para μ_2 é 5,98. Não há prova experimental de que este valor tenha sido superado e ele é de fato um valor alto da dispersão, como se pode observar na fig. (4.2i) ($\mu_2 = 5,98$). Como nenhum sistema experimental descrito atinge este valor de μ_2 , não é possível verificar se ele é de fato um limite. Porém um lado médio dependente de n , como discutido na seção 3.3, poderia levar a um limite diferente para μ_2 .

Vimos também o papel significativo da energia de curvatura. O mínimo da energia é obtido para valores menores de μ_2 , em competição com os termos de entropia e energia de perímetro, que reduzem a energia livre se a desordem aumenta. É de se supor que a energia de curvatura seja mais importante para sistemas microscópicos, ou seja, ligações eletrônicas. Também observamos uma transição ordem - desordem contínua em função da temperatura.

As espumas de sabão evoluem de tal maneira que μ_2 e a área média crescem com o tempo. Além disto, estas estruturas estão em equilíbrio estrutural durante a sua evolução (obedecem à lei de Aboav-Weaire). Descrevemos então a evolução isotérmica das espumas como uma evolução quase-estática e os resultados obtidos justificam a validade desta hipótese, uma vez que concordam muito bem com os experimentos. Para estes sistemas a energia de curvatura e a temperatura são baixas quando comparadas com a energia de perímetro e a energia livre deve apresentar-se como nas figs. (4.7a) e (4.8a): F/A diminui quando l e μ_2 crescem.

Para outras estruturas, como agregados metalúrgicos, onde o valor de μ_2 permanece constante durante a evolução, os processos responsáveis pelo crescimento dos grãos - difusão de átomos através das, ou nas, interfaces - são bastante complexos. Além disso, a orientação relativa da rede cristalina de dois grãos que compartilham um dado contorno pode ser relevante para a energia da interface. Estes fatos são importantes na descrição da evolução da estrutura e devem modificar o comportamento na energia livre. No entanto, no que se refere à forma de W_n e $\langle a_n \rangle$, por exemplo, as curvas obtidas neste capítulo estão em boa concordância com os resultados experimentais.

APÊNDICE - ENERGIA DE CURVATURA DE UMA CÉLULA DE N LADOS

Uma forma simples de estimar a energia de curvatura dos lados quando eles devem se curvar para formar v̄ertices com ângulos de $2\pi/3$ é calcular a energia elástica considerando que a lei de Hooke seja v̄alida. Vamos supor que os lados curvos são arcos de circunferência. Neste caso, a diferença média, em cada ângulo interno é

$$\langle \Delta\theta_n \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{2\pi}{3} - \frac{\pi(n-2)}{n} \right] = \frac{(6-n)\pi}{6n}, \quad (\text{A.1})$$

onde $\langle \Delta\theta_n \rangle$ é o ângulo indicado na Fig. (A.1) e $\pi(n-2)/n$ é o ângulo médio de um polígono de n lados.

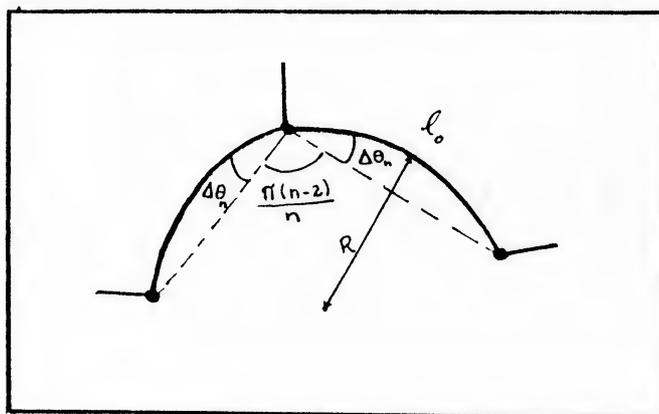


Fig. (A.1)

A curvatura dos lados para que os ângulos internos sejam de 120° ; l_0 é o comprimento do lado não curvado.

A energia elástica é dada por

$$U = \frac{Y}{2} \int_{-l/2}^{l/2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 dx \quad (\text{A.2})$$

onde Y é o módulo de Young, característico do material do qual são feitos os lados e $y = \sqrt{R^2 - x^2}$ é o arco de circunferência de raio R , que é igual a

$$R = \frac{l_0}{2 \sin(\Delta\theta_n)} \quad (\text{A.3})$$

A energia de curvatura fica, então,

$$U = \frac{Y}{2} \left[\frac{l_0}{2 \sin(\Delta\theta_n)} \ln \left(\frac{1 + \sin(\Delta\theta_n)}{1 - \sin(\Delta\theta_n)} \right) - l_0 \right] \quad (\text{A.4})$$

Usando a seguinte aproximação

$$\ln \left(\frac{1 + \sin(\Delta\theta_n)}{1 - \sin(\Delta\theta_n)} \right) \approx 2 \left(\sin(\Delta\theta_n) + \frac{\sin^3(\Delta\theta_n)}{3} \right) \quad (\text{A.5})$$

que é justificada pois $|\sin(\Delta\theta_n)| \leq 0,5$, temos que

$$U = \frac{1}{6} Y l_0 \sin^2(\Delta\theta_n) \quad (\text{A.6})$$

que é a energia de curvatura média de um lado de uma célula de n lados. Somando sobre todos os lados, obtemos a energia média de curvatura de uma célula de n lados:

$$U = \frac{1}{6} Y n l \sin^2(\Delta\theta_n) \quad (\text{A.7})$$

onde l é o lado médio da célula (com os lados retos).

Finalmente, substituindo (A.1) em (A.7),

$$U = \frac{1}{6} Y n l \sin^2 \left[\frac{(6-n)\pi}{6n} \right] \quad (\text{A.8})$$

que, para pequenos ângulos se reduz a

$$U = \frac{1}{6} \gamma n l \frac{(6-n)^2}{n^2} \Pi^2$$

isto é,

$$U \propto \frac{l (6-n)^2}{n}$$

que difere da expressão usada no cálculo pelo denominador n (que reduz a energia de curvatura para células de muitos lados) e pelo fator l .

5 - CONCLUSÕES E DISCUSSÕES

Neste trabalho apresentamos um formalismo para tratar estruturas celulares aleatórias bidimensionais. Baseamos o desenvolvimento do método no Princípio de Máxima Entropia⁵ porque descrever uma estrutura celular aleatória é um problema de especificação de probabilidades onde pouca ou nenhuma informação está disponível. Um dos grandes avanços da teoria de informação foi a descoberta de um critério único, não ambíguo, para a "quantidade de incerteza", ou seja, a entropia. Assim, a solução procurada é aquela que, respeitando a informação parcial que temos, resulte na distribuição de probabilidade que maximiza a entropia sujeita a vínculos que descrevem o conhecimento que temos a respeito do sistema.

Porém, antes de maximizarmos a entropia, temos que descrever o sistema a partir de variáveis aleatórias. A escolha destas variáveis faz parte das hipóteses do modelo. Aqui escolhemos como variável aleatória o ponto no espaço de fases generalizado, definido no capítulo 3, que descreve uma dada configuração do sistema, procedimento análogo ao da Mecânica Estatística usual. A seguir definimos os limites do operador

soma \sum , sobre o espaço de fases: consideramos então o vínculo não holonômico a respeito da área máxima de um polígono de n lados e perímetro p .

A informação disponível a respeito das estruturas celulares pode ser dividida em duas classes: aquela comum a todas as estruturas (preenchimento da superfície, a condição de Euler, etc.) e aquela que descreve propriedades específicas de um dado sistema, que diferenciam, por exemplo, espumas de sabão de agregados metalúrgicos ou tecidos biológicos.

Nos ocupamos principalmente de estruturas celulares ideais que são regidas pela minimização do perímetro (energia dependente linearmente do perímetro). Impusemos então os vínculos que se referem às características comuns, deixando de lado propriedades específicas e chegamos às seguintes conclusões.

a) Um vínculo que correlacione o perímetro e o número de lados das células é necessário para que células de diferentes números de lados possam preencher uma superfície sem poros ou superposições. Quando tal condição não é imposta, o lado médio das células varia com o inverso do número de lados, isto implica que células com poucos lados apresentem, em média, lados mais compridos que aquelas com n grande. Além disso, esta correlação entre o comprimento médio dos lados com n não é compatível com a lei de Aboav-Weaire.

b) A correlação mais simples entre o perímetro e n , o

número de lados \bar{n} é supor que o comprimento médio dos lados, \bar{l} , é comum a todas as células de n lados, isto é, o perímetro depende linearmente de n . Esta correlação é compatível tanto com o preenchimento de uma superfície plana sem poros ou superposições, como com a lei de Aboav-Weaire.

c) A evolução isotérmica de espumas de sabão pode ser considerada quase estática e descrita pela variação dos parâmetros relativos ao comprimento médio dos lados \bar{l} e ao segundo momento da distribuição em número de lados, μ_2 : a energia livre destes sistemas diminui quando \bar{l} e μ_2 crescem, de acordo com dados experimentais e simulações numéricas.

d) Considerando a correlação entre p e n descrita em b, obtivemos os seguintes resultados:

d1) existe uma máxima desordem topológica (máxima dispersão da distribuição em número de lados, W_n) dado pelo valor do segundo momento $\mu_2 = 5,93$. Os dados experimentais e de simulações numéricas sempre apresentam valores inferiores a este limite. Uma diferente correlação entre perímetro e número de lados podem levar a um limite diferente para o valor do segundo momento;

d2) a dependência da área média $\langle a_n \rangle$ com n está em boa concordância com dados experimentais e de simulações numéricas, tanto para espumas de sabão como para agregados metalúrgicos. Ainda, $\langle a_n \rangle$ é invariante frente a variações de μ_2 ,

um fato observado experimentalmente e em simulações numéricas;

d3) a distribuição W_n , referente ao valor do segundo momento μ_2 adequado, concorda com os resultados experimentais e de simulações numéricas.

e) Para estruturas celulares que apresentam somente energia proporcional ao perímetro e à área das células, a energia livre apresenta seus mais baixos valores para $\mu_2 = 5.98$ (no caso da correlação descrita em b). É razoável, no entanto considerar um termo de energia de curvatura dos lados, que, numa primeira aproximação pode ser considerado como proporcional a μ_2 . Este termo favorece o ordenamento, isto é, apresenta um mínimo quando $\mu_2 = 0$ e compete com a energia do perímetro e a temperatura (entropia) que favorecem a desordem. Para energias de curvatura relativamente altas acontece uma transição ordem-desordem à medida que a temperatura aumenta.

f) Nos sistemas macroscópicos a energia de perímetro é maior que a de curvatura, conseqüentemente, a desordem é favorecida.

Os cálculos aqui apresentados levaram em conta o menor número possível de vínculos para descrever uma estrutura ideal, sem incluir as propriedades específicas de cada estrutura. No entanto, o formalismo torna possível que se considerem outros vínculos para adaptá-lo a outras situações. Um destes víncu-

los pode justamente ser um termo de energia de curvatura mais elaborado, como o apresentado no apêndice ao capítulo 4. Outras possibilidades para cálculos futuros são: a) considerar misturas de dois tipos de células, para corretamente descrevermos estruturas com poros (como sugerido por N. Rivier), b) grãos de dois materiais diferentes, ou ainda, c) descrevermos dentro do modelo de Rede Contínua Randômica (Continuous random network), sólidos amorfos que formam camadas como As_2S_3 ou As_2Se_3 . Neste último caso os termos de energia são diferentes dos considerados nesta tese e também, o número de vértices (átomos) deve ser mantido constante.

A espuma de sabão é a estrutura celular que, dentro dos dados disponíveis na literatura, mais se aproxima da estrutura celular ideal (talvez porque o termo originário da curvatura dos lados tenha relativamente pouca importância) e os resultados teóricos aqui apresentados concordam bem com os resultados obtidos experimentalmente e em simulações numéricas. Para sistemas como agregados metalúrgicos, a área e o perímetro médio das células de n lados e a distribuição em n , W_n , estão de acordo com experimentos e simulações. Os resultados referentes à evolução topológica (de W_n e μ_2) devem levar em conta que a energia de interface e de curvatura não tem, nestes sistemas, expressões tão simples como a usado por nós. Também, para alguns sistemas, esta hipótese de evolução quase estática pode ser apenas uma aproximação.

Concluindo foi desenvolvido um novo formalismo que é apro-

priado para estudar estruturas celulares aleatórias bidimensionais, partindo do Princípio de Máxima Entropia. Obtivemos os resultados referentes à estrutura celular aleatória bidimensional ideal (da qual a espuma de sabão é o exemplo natural) e mostramos que inclusão de vínculos que descrevam propriedades específicas de uma dada estrutura é direta e simples.

REFERÊNCIAS

- 1 - WEAIRE, D. & RIVIER, N. Contemp. Phys., 25:59, 1984
- 2 - ABOAV, D. A. & LANGDON, T. G. Metallography, 2:171, 1969.
- 3 - ZALLEN, R. The physics of amorphous solids, New York, J. Wiley, 1983.
- 4 - RIVIER, N. Physica, 23D:129, 1986.
- 5 - JAYNES, E.T. Phys. Rev., 106:620, 1957.
- 6 - GLAZIER, J. A.; GROSS, S.P.; STAVANS, J. Phys.Rev. A, 36:306, 1987.
- 7 - SMITH, C.S. Metal interfaces, Cleveland, ASM, 1952, p.65.
- 8 - ABOAV, D.A. Metallography, 13:43, 1980. Metallography , 16:265, 1983. Metallography, 17:383, 1984.
- 9 - LAMBERT, C. J. & WEAIRE, D. Phil.Mag. B, 47:445, 1983.
- 10 - ANDERSON, M. P.,; SROLOVITZ, F.J.; GREY, G.S.; SAHNI, P. S. Acta Metall., 32:783, 1984.
- 11 - SROLOVITZ, D.J.; ANDERSON, M.P.; SAHNI, P.S.; GREY, G.S. Acta Metall., 32:793, 1984.
- 12 - WEAIRE, D. & KERMODE, J.P. Phil. Mag. B, 47:L29, 1983. Phil. Mag. B, 48:245, 1983. Phil. Mag. B, 50:379, 1984.
- 13 - VON NEUMANN, J. Metal interfaces, Cleveland, ASM, 1952. p. 108.

- 14 - RIVIER, N. Phil. Mag. B, 52:795, 1985.
- 15 - LEWIS, F.T. Anat. Rec., 38:341, 1928.
- 16 - RIVIER, N. & LISSOWSKI, A. J. Phys. A, 15:L143, 1982.
- 17 - ALMEIDA, R.M.C. & IGLESIAS, J.R. A ser publicado no J.Phys. A.
- 18 - KURTZ, S.K. & CARPAY, F.M.A. J. Appl. Phys., 51:5725,
1980. J. Appl. Phys., 51:5745, 1980.
- 19 - HILLERT, M. Acta Metall., 13:227, 1965.
- 20 - LOUAT, N. P. Acta Metall., 22:721, 1974.
- 21 - RHINES, F.N. & CRAIG, K.R. Metall. Trans., 5:413, 1974.
- 22 - FRIEDEL, J. Comunicação particular.
- 23 - MARDER, M. Phys. Rev., A, 36:438, 1978.
- 24 - CRAIN, I.K. Computer & Geoscience, 4:131, 1978.
- 25 - SAHNI, P.S.; SROLOVITZ, D.J.; GREY, G.S.; ANDERSON, M. P.;
SAFRAN, S.A. Phys. Rev. B, 45:467, 1983.
- 26 - BECK, P.A. Phil. Mag., Suppl. 3:245, 1954.
- 27 - REICHL, L.E. A modern course in statistical physics, Texas,
Edward Arnold Publishers, 1980.
- 28 - RIVIER, N. Phil. Mag. B, 47:L45, 1983.
- 29 - IGLESIAS, J.R. & ALMEIDA, R.M.C., submetido a publicação.
- 30 - BEENAKKER, C.W.J. Phys. Rev. Lett., 57:2454, 1986.
- 31 - BURKE, J.E., Trans. AIME, 180:173, 1949.
- 32 - FELTHAM, P. Acta Metall., 5:97, 1957.
- 33 - WEJCHERT, J.; WEAIRE, D.; KERMODE, J.P. Phil. Mag. B, 53:15,
1986.
- 34 - NOVIKOV, V. Yu. Acta Metall., 26:1739, 1978.
- 35 - NOVIKOV, V. Yu. Acta Metall., 27:1461, 1979.
- 36 - HUNDERI, O.; RYUM, N.; WESTENGEN, H. Acta Metall., 27:
161, 1979.

- 37 - HUNDERI, O. & RYUM, N. Acta Metall., 29:1737, 1981.
- 38 - PANDE, C.S. Acta Metall., 35:2671, 1987.
- 39 - CHEN, I-WEI. Acta Metall., 35:1723, 1987.
- 40 - BLANC, M. & MOCELLIN, A. Acta Metall., 27:1231, 1979.
- 41 - BOOTS, B. N. Metallography, 15:53, 1982.