

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - UFRGS
Dissertação de Mestrado

**Um modelo de duas escalas (tipo água)
sob confinamento***

LEANDRO BATIROLLA KROTT

Dissertação de mestrado realizada sob orientação da Prof.^a Dra. Marcia C. Barbosa e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre
Rio Grande do Sul - Brasil
Janeiro/2012

* Apoio financeiro: CNPq

Sumário

| | |
|--|------------|
| RESUMO | iii |
| Abstract | iv |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Diagrama de fases e anomalias da água | 1 |
| 1.2 Confinamento de água | 7 |
| 2 Modelo de duas escalas | 13 |
| 2.1 Potencial de ombro repulsivo | 13 |
| 2.2 Resumo | 19 |
| 3 Modelo de duas escalas confinado: métodos | 20 |
| 3.1 Descrição do modelo | 20 |
| 3.2 Propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais para confinamento | 21 |
| 3.3 Detalhes da simulação: dinâmica molecular | 24 |
| 3.4 Resumo | 26 |
| 4 Resultados | 27 |
| 4.1 Convergência do sistema confinado para o <i>bulk</i> | 27 |
| 4.2 Diagramas de fases: 3 camadas | 29 |
| 4.2.1 Anomalias estrutural e na difusão lateral | 36 |
| 4.3 Diagrama de fases para 2 camadas | 41 |
| 4.4 Mudanças estruturais para $d^* = 4, 8$ | 45 |
| 4.5 Resumo | 49 |
| 5 Conclusão | 50 |
| A Modelos clássicos de água não confinada | 52 |
| B Simulação de dinâmica molecular | 55 |
| B.1 Integração das Equações de Movimento | 56 |
| B.2 <i>Ensemble</i> Canônico | 57 |
| B.2.1 Termostato de Nosé-Hoover | 57 |

RESUMO

Neste trabalho de mestrado estudamos o comportamento anômalo de um fluido confinado por paredes planas, rugosas, estáticas e neutras. As partículas do fluido foram modeladas através de um potencial simples de interação de duas escalas, formado por um ombro repulsivo e uma parte atrativa muito pequena. Este potencial, para sistemas não confinados, apresenta as anomalias na densidade, na difusão e na estrutura presentes na água. O objetivo desta dissertação é compreender as modificações nas anomalias da densidade, difusão e parâmetro de ordem translacional provocadas pelo confinamento.

Estudamos o problema através de simulação de dinâmica molecular, usando o *ensemble* NVT (canônico), que mantém o número de partículas, o volume e a temperatura fixos. As partículas tipo água são confinadas no espaço entre duas paredes, cuja separação d^* é mantida fixa. Encontramos que este tipo de confinamento provoca a estruturação das partículas em camadas, o que pode ser verificado pelo perfil transversal de densidade. O número de camadas formadas depende de d^* e as camadas centrais apresentam dinâmica e estrutura diferentes das camadas de contato (próximas às paredes). Em função disso, analisamos a estrutura do sistema através da função distribuição radial e do parâmetro de ordem translacional para estes dois tipos de camadas (central e de contato) separadamente.

Analisamos em detalhes os casos de distâncias entre paredes $d^* = 10$ e $d^* = 133$ para verificar a convergência do sistema confinado para o *bulk* conforme aumentamos suficientemente a separação d^* entre as paredes. Verificamos que os casos que apresentaram a formação bem definida de três camadas de partículas ($d^* = 5, 5, 6, 0$ e $6, 3$) possuem linhas de Temperatura de Máxima Densidade (TMD's) cujo comportamento é monotônico com relação à temperatura, pressão e densidade. Também estudamos uma separação de $d^* = 4, 2$, onde há a formação de duas camadas de contato apenas (inexistência de camadas centrais), e o caso em que $d^* = 4, 8$, que apresenta mudanças estruturais na camada central similar a uma transição de fases de duas para três camadas de partículas. Este último sistema estudado também se mostrou bastante particular por apresentar anomalias na densidade e na difusão apenas para temperaturas muito baixas, além de que a pressão perpendicular às paredes confinantes, diferentemente dos demais casos, não apresentou um comportamento monotonicamente crescente com a temperatura. Portanto, observamos que as mudanças estruturais da camada central são detectadas pela pressão perpendicular do sistema.

Abstract

In this work we study the anomalies of confined water by flat, rough, static and neutral plates using a simple model of interaction between the spherical particles defined by a isotropic continuous potential of two lengths, formed by a repulsive shoulder and a very small attractive part. Our purpose is to understand the changes in anomalies of density, diffusion and translational order parameter of confined water in relation to bulk system.

The problem was studied by molecular dynamics simulation, using the NVT *ensemble* (canonical), that keeps fixed the number of particles, volume and temperature. The water-like particles were confined in the space between two plates, whose separation d^* is fixed. This kind of confinement induces the layering density of the particles, which can be verified by transversal density profile. The number of layers depends on d^* and the central layers have different dynamics and structure in relation to the contact layers (next to the walls). Then, we analyzed the structure of the system through the radial distribution function and the translational order parameter for these two types of layers (central and contact) separately.

A detail analysis of the cases with distance between the plates $d^* = 10$ and $d^* = 133$ was performed to check the convergence of the confined system to *bulk* as we increase sufficiently the separation d between the plates. We see that cases which have well-defined formation of three layers of particles ($d^* = 5, 5$, $6, 0$ and $6, 3$) have TMD's whose behavior is monotonic in relation to temperature, pressure and density. We also studied a separation of $d^* = 4, 2$ where there is the formation of two contact layers only (no middle layers), and the case where $d^* = 4, 8$, which shows structural changes in the central layer similar to a phase transition between two and three layers of particles. The last system also presents very peculiar anomalies in density and diffusion because the location of these anomalies is for very low temperatures, and the perpendicular pressure, unlike the other cases, did not show an increasing monotonic behavior with the temperature and density. So, we observed that the structural changes of the central layer are detected by the perpendicular pressure to the system.

Capítulo 1

Introdução

A água é uma substância necessária para a existência de vida e tem um papel fundamental em processos biológicos e químicos. A funcionalidade enzimática de proteínas e transições dinâmicas de biomoléculas como o DNA são exemplos de sistemas biológicos envolvidos por água, cujas propriedades precisam ser melhor compreendidas [1–3]. Devido a sua importância como solvente, vários estudos são propostos buscando o entendimento dos efeitos de solutos nas propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais da água [4, 5].

A água apresenta comportamentos muito diferentes de substâncias normais e seu diagrama de fases é bastante complexo, como veremos a seguir.

1.1 Diagrama de fases e anomalias da água

A molécula de água é formada basicamente por um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio. Sob determinadas condições de pressão e temperatura, duas moléculas de água podem formar ligações conhecidas como ligações de hidrogênio. Cada molécula de água pode fazer até quatro ligações de hidrogênio, que apresentam distância e ângulos específicos, como mostrado na figura 1.1.

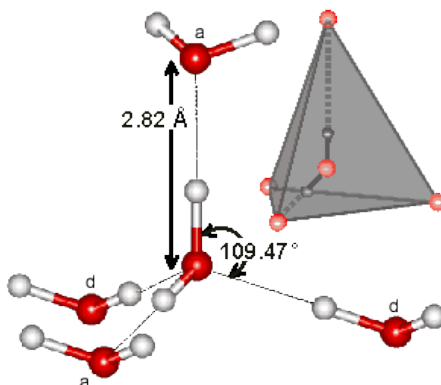


Figura 1.1: Estrutura tetraédrica e ligações de hidrogênio da água [6].

Como forma de otimizar as ligações de hidrogênio, as moléculas de água se arranjam em tetrâmeros, como ilustrado na figura 1.2. A pressões e temperaturas mais altas, ligações de hidrogênio são quebradas, o que permite a aproximação de dois tetrâmeros e a consequente formação de uma estrutura mais densa, como mostra a estrutura A da figura 1.2. Já para pressões e temperaturas mais baixas, a formação de ligações de hidrogênio entre os tetrâmeros é facilitada, resultando num arranjo octaédrico menos denso, como mostra a estrutura B da figura 1.2.

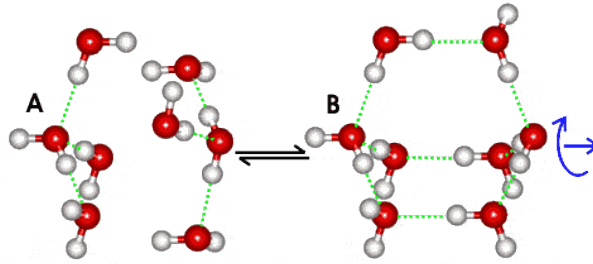


Figura 1.2: Arranjos octaédricos que mostram os dois tipos de estruturas que as moléculas de água podem formar. A maior aproximação dos tetrâmeros resulta na estrutura A, que é mais densa, enquanto que a formação de ligações de hidrogênio resulta na estrutura menos densa, B [6].

Observa-se que à pressão ambiente fixa, ao aumentar-se a temperatura do sistema, a densidade da água aumenta devido a quebra das ligações de hidrogênio, e depois diminui, apresentando um máximo em $T \approx 4^{\circ}\text{C}$ [7]. Em líquidos normais, o esperado é que a densidade diminua com o aumento da temperatura à pressão fixa, sem apresentar um valor máximo. Sendo assim, a água apresenta uma anomalia na densidade. Veja os dados experimentais da água para $P = 1 \text{ atm}$ na figura 1.3. A temperatura de máxima densidade, que para $P = 1 \text{ atm}$ é $T \approx 4^{\circ}\text{C}$, varia com a pressão formando uma linha denominada de Temperatura de Máxima Densidade (TMD).

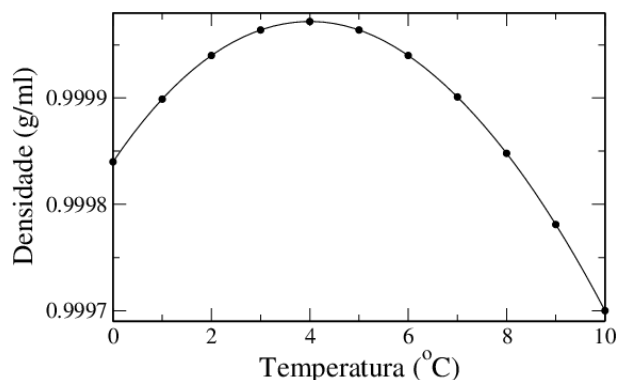


Figura 1.3: Dados experimentais para água que evidenciam o máximo na densidade em $T = 4^{\circ}\text{C}$ à pressão ambiente [8].

A difusão da água também apresenta um comportamento diferenciado. Ao aumentar a pressão do sistema, verificamos que a difusão aumenta, quando o esperado

era diminuir. Este comportamento é mostrado com dados experimentais na figura 1.4. Nesta figura, além do máximo na difusão, também é ilustrada (os círculos vazios) a temperatura de máxima densidade.

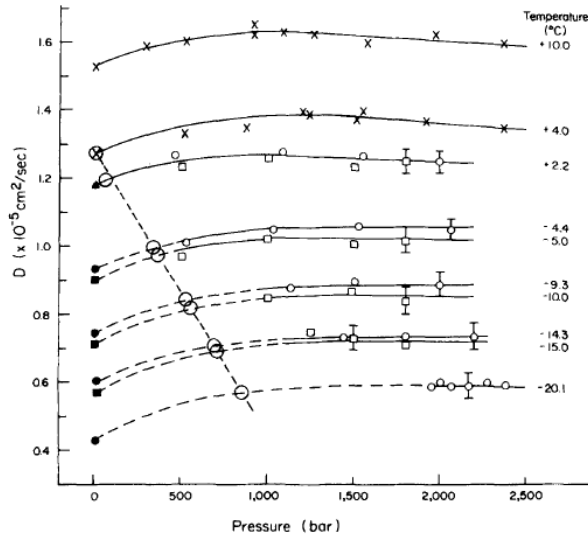


Figura 1.4: Dados experimentais que mostram o comportamento anômalo da difusão para a água e a temperatura de máxima densidade (círculos vazios) [9].

Na figura 1.5 (a) observamos dados experimentais mostrando a linha de Temperatura de Máxima Densidade (TMD) e a linha correspondente ao máximo na difusão [10]. O modelo SPC/E reproduz estas anomalias (para detalhes, ver Apêndice A). Além disso, as simulações são capazes de explorar a região de pressão negativa e, além de um máximo na difusão, mostra a presença de um mínimo na difusão inacessível experimentalmente [11]. A figura 1.5 (b) ilustra tanto o máximo quanto o mínimo na difusão.

Da mesma forma, a estrutura da água também apresenta um comportamento anômalo, o que pode ser determinado pelo parâmetro de ordem translacional t [12], cuja definição matemática é dada no capítulo 2. Este parâmetro mede a tendência de pares de moléculas em adotar separações preferenciais. Conforme comprimimos o sistema, substâncias normais apresentam um aumento em t , uma vez que o sistema está se tornando mais estruturado. No caso da água e da sílica, t decresce para uma específica região do diagrama de fases $P - T$ [12, 13]. A figura 1.6 mostra esquematicamente o comportamento de $t - \rho$ para fluidos normais e anômalos.

Na figura 1.7, podemos observar o comportamento da compressibilidade isotérmica, que possui um mínimo em 46.5°C à pressão ambiente, e do calor específico, com um mínimo em 36°C . Em líquidos normais, estas funções respondidas apresentam um comportamento monotônico com a temperatura à pressão constante [6].

A literatura relata mais de 60 anomalias para a água [6], o que a torna uma substância muito peculiar e fonte de muita pesquisa.

Outras particularidades da água também podem ser observadas pelo diagrama de fases pressão-temperatura (figura 1.8), construído com dados experimentais e de

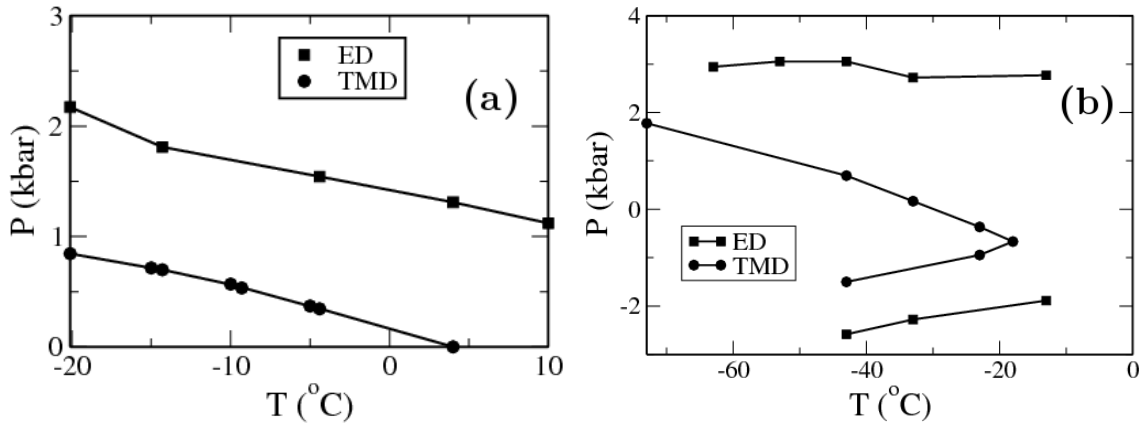


Figura 1.5: Em (a), dados experimentais mostrando a linha de TMD e o máximo na difusão [10]. A TMD não é reentrante porque pressões negativas não podem ser obtidas experimentalmente. Em (b), diagrama pressão-temperatura adaptado de Netz et al. [11]. Os extremos na difusão englobam a linha de TMD.

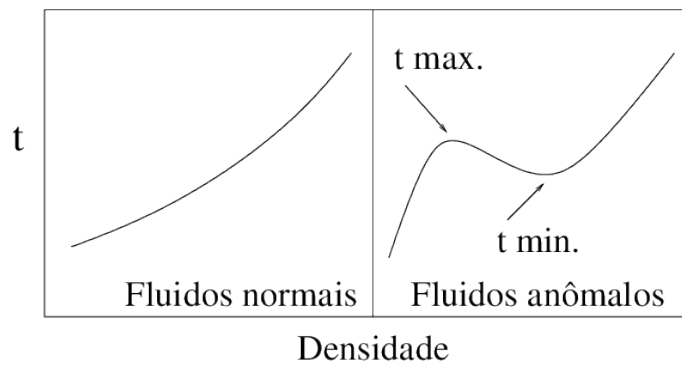


Figura 1.6: Figura esquemática mostrando o comportamento do parâmetro de ordem translacional em função da densidade do sistema tanto para fluidos normais quanto para fluidos anômalos [14].

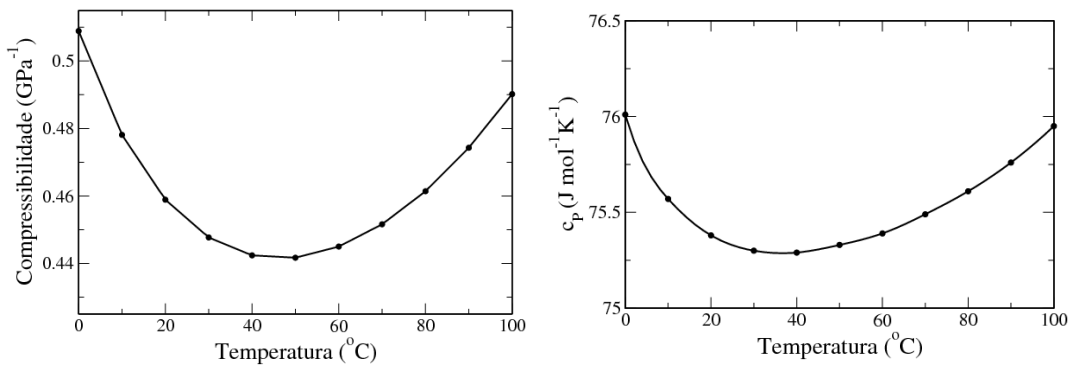


Figura 1.7: Dados experimentais para a água à pressão ambiente. À esquerda, a compressibilidade isotérmica indicando um mínimo em $46.5^{\circ}C$, e à direita, o calor específico com um mínimo em $36^{\circ}C$ [8].

simulação. As linhas pretas indicam transições de fase de primeira ordem e, no caso da transição líquido-gás, esta linha termina num ponto crítico. Podemos observar várias fases sólidas de diferentes estruturas (hexagonal e cúbica, por exemplo) em regiões de altas pressões e também de baixas temperaturas.

Mas a região do diagrama de fases de maior interesse atualmente compreende uma transição hipotética entre dois líquidos [15, 16], um de baixa densidade (LDL - *Low-Density Liquid*), com estrutura mais aberta e cadeia de ligações de hidrogênio completamente desenvolvida, e outro de alta densidade (HDL - *High-Density Liquid*), com estrutura mais fechada e cadeia de ligações de hidrogênio incompletamente desenvolvida [17]. Experimentalmente foram observadas duas fases amorfas, uma de baixa densidade e outra de alta densidade [18], o que levou à hipótese da existência de duas fases líquidas. No final desta transição líquido-líquido (LL), há evidências teóricas da existência de um segundo ponto crítico, previsto por modelos de simulação computacional.

Quais as evidências da existência de um segundo ponto crítico? As funções respostas à pressão ambiente, como a compressibilidade isotérmica K_T e o calor específico C_P , têm um comportamento divergente próximo a $T \approx 228K$ [10, 19]. Temperaturas abaixo de $T = 228K$ são inacessíveis experimentalmente, o que torna difícil identificar se o ponto crítico e as duas fases líquidas realmente existem. A hipótese deste segundo ponto crítico surge no contexto de tentar explicar as anomalias da água [20]. A transição líquido-líquido também é relatada para o carbono [21, 22], sílica [23], silício [24] e fósforo [25].

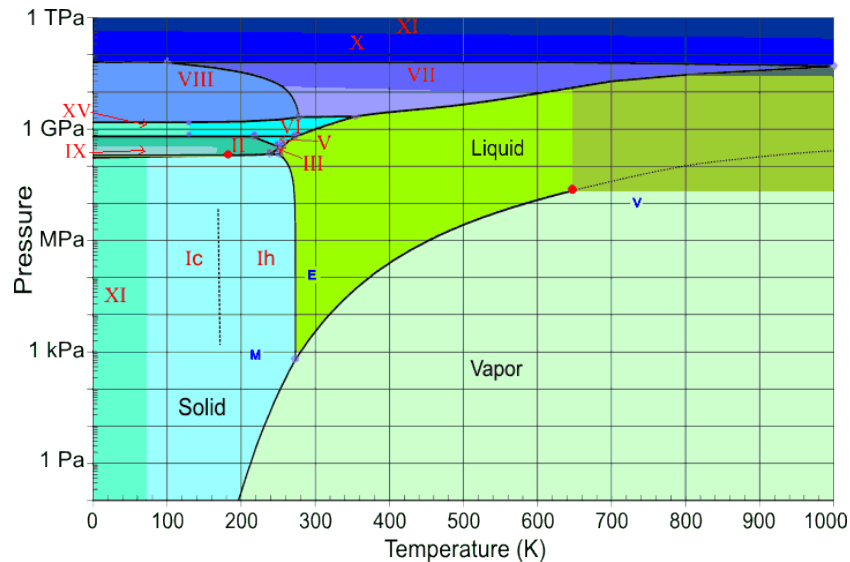


Figura 1.8: Diagrama de fases $P - T$ da água [6].

À pressão ambiente, observa-se que a água congela abaixo da temperatura de nucleação $T_H \approx 235K$ e os sólidos amorfos cristalizam acima de $T_X \approx 150K$ [26], portanto a região entre estas duas temperaturas é experimentalmente inacessível e é conhecida como *terra de ninguém*. A figura 1.9 mostra o mesmo diagrama visto de uma

forma diferente e enfatizando a região super-resfriada [27]. Além da *terra de ninguém*, onde ocorre a transição LL e o suposto segundo ponto crítico, podemos visualizar a transição entre as duas formas amorfas de água, uma de baixa densidade (LDA - *Low-Density Amorphous*) e outra de alta densidade (HDA - *High-Density Amorphous*), conforme referenciado a pouco. Em $T_g \approx 136K$, ocorre uma transição entre água amorfa e água líquida altamente viscosa, havendo cristalização para $T > T_x$.

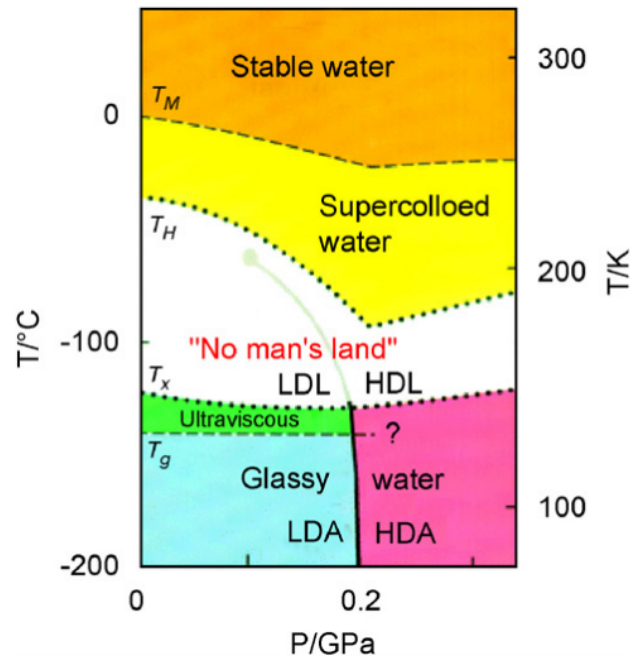


Figura 1.9: Diagrama de fases $T - P$ da água [27].

Vários modelos são propostos para tentar entender as particularidades da água, no que diz respeito às suas anomalias e ao segundo ponto crítico associado à transição LL. Modelos aprimorados para a água, com detalhe atômico, como o SPC/E e TIP5P, reproduzem muitas destas anomalias [6] (alguns detalhes destes modelos são encontrados no Apêndice A). O elevado custo computacional dos modelos mais completos para a água bem como o fato deles não serem capazes de identificar que propriedade estrutural da água é determinante para a presença de anomalias, levou à criação de modelos efetivos [28–33]. O primeiro deles foi criado por Stell et al. [34] na década de 70. Eles mostraram que um modelo dado por um potencial de interação tipo rampa pode ter dois ou mais pontos críticos. Mais tarde, Jagla mostrou que este modelo de rampa pode exibir anomalia na densidade [35]. Além destes modelos com forças descontínuas, vários modelos com força contínua com duas fases líquidas e anomalias na densidade e na difusão foram desenvolvidos [33, 36–42]. Todos estes modelos têm em comum a presença de duas escalas de interação, um ombro repulsivo em uma posição r_1 e um poço atrativo em uma posição $r_2 > r_1$. Franzese et al. [43] desenvolveram um potencial de interação interpartícula com forças descontínuas com um ombro e uma parte atrativa. Devido às forças serem descontínuas [30], o potencial não apresenta

ponto crítico, somente duas fases líquidas.

O entendimento da *terra de ninguém* através destes modelos ainda fica difícil mesmo computacionalmente, uma vez que se trata de uma região instável do diagrama de fases. Tentando contornar este problema, surge o interesse no confinamento de água, que passamos a abordar a partir de agora.

1.2 Confinamento de água

O confinamento de água em diversas geometrias tem sido proposto como alternativa para o estudo da transição LL e do segundo ponto crítico. Uma interface sólida, por exemplo, é responsável pela distorção das ligações de hidrogênio, enquanto que paredes confinantes hidrofóbicas diminuem o número médio destas ligações por molécula, evitando a cristalização da água [44–46]. Somado a isso, há grande interesse em aplicações, onde podemos citar sistemas biológicos, como o estudo da atividade enzimática de proteínas, e sistemas geológicos, com ênfase no entendimento de água confinada em minerais e meios porosos [47, 48].

Recentemente tem-se tentado associar a presença de uma transição dinâmica *fragile-to-strong* com a presença da temperatura crítica e uma transição líquido-líquido [16, 49–52]. A hipótese é que para temperaturas superiores à crítica acessíveis a experimentos em sistemas confinados, a presença da transição dinâmica está associada ao cruzamento da linha de Widom. O que é a linha de Widom? É a continuação analítica da linha de coexistência LL para $T > T_C$ ao longo da isócora crítica. Ao cruzar a linha de Widom, picos no calor específico e compressibilidades são observados. Neste sentido, se a hipótese de que ao cruzar uma linha de Widom uma transição *fragile-to-strong* deve ser observada, a mesma deve ocorrer neste sistema. Liu et al. [49] estudaram água confinada em nanoporos de sílica através do método de Espalhamento Quasielástico de Nêutrons (QENS) de alta resolução para análise do tempo de relaxação, que está diretamente relacionado com a viscosidade do fluido. A figura 1.10 mostra o espectro medido para pressões de 800 bar e 1600 bar, indicando uma possível mudança de comportamento para $T = 220K$.

Pela figura 1.11, o tempo de relaxação medido no experimento apresenta dois comportamentos distintos. Primeiramente, uma lei Vogel-Fulcher-Tammann é observada para temperaturas e densidades maiores: $\langle \tau_T \rangle = \tau_1 \exp(DT_0/(T - T_0))$, onde D é uma medida da fragilidade do sistema e T_0 é a temperatura de transição do gás ideal. Conforme a temperatura é diminuída (a densidade também diminui), o comportamento passa a ser Arrhenius: $\langle \tau_T \rangle = \tau_1 \exp(E_A/RT)$, onde E_A é a energia de ativação para o processo de relaxação e R é a constante universal dos gases. Isto evidencia uma transição dinâmica do tipo frágil-forte, ou seja, transição líquido-líquido, de alta densidade (frágil) para baixa densidade (forte) [49]. Outra evidência de transição dinâmica é mostrada na figura 1.12, onde se observa uma mudança no comportamento do coeficiente de difusão em função da temperatura [53].

Associada à transição LL, também se tem observado a invalidade da relação de

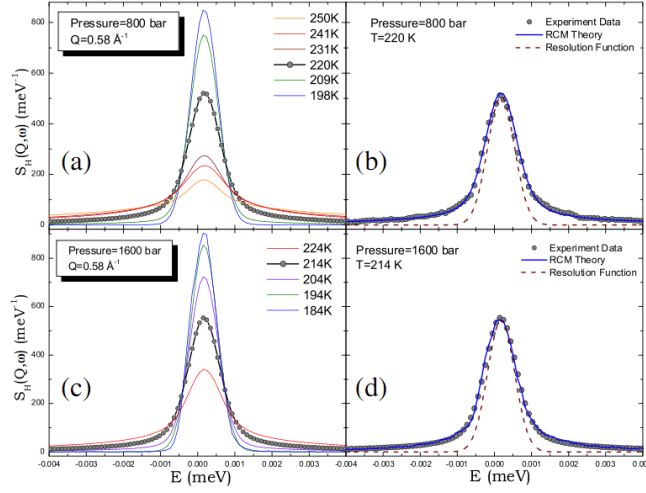


Figura 1.10: Dados experimentais de espectro medido pelo método de QNES - *Quasielastic Neutron Scattering* [49].

Stokes-Einstein (SE) na região de água super-resfriada [16] através do confinamento de água em nanoporos. Esta relação, dada por

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (1.1)$$

relaciona o coeficiente de difusão com a temperatura T do sistema, a constante k_B de Boltzmann, a viscosidade η do sistema e a raio efetivo a de uma molécula. O valor de D deixa de ser constante para temperaturas menores que $1,8T_g$, lembrando que $T_g \approx 136K$, região onde a água começa a apresentar comportamentos termodinâmicos não-usuais [16, 54].

Mallamace et al. [50] investigaram a viscosidade de água confinada em nanotubos, camada de água em contato com proteína e água misturada com metanol. Nos três sistemas foi observado a transição frágil-forte e também a invalidade da relação de SE na região super-resfriada.

Um diagrama de fases que inclui de forma mais clara os resultados da transição LL é mostrado na figura 1.13 [49]. Este diagrama mostra a linha de temperatura de nucleação T_H , bem como a linha de temperatura de cristalização T_X . A temperatura T_L indica a transição frágil-forte, enquanto que a estrela é uma suposição para a localização do segundo ponto crítico, com valores $P_C = 1600 \pm 400$ bar e $T_C = 200 \pm 10$ K. Estes valores foram baseados na observação dos tempos de relaxação mostrados na figura 1.11. Existem evidências de que as temperaturas de transição T_L dependem do tipo de interação (hidrofóbico ou hidrofílico, por exemplo) e da geometria do material confinante [55].

Até o momento, resultados experimentais em água confinada conseguem evidenciar a existência da transição líquido-líquido, inclusive sugerindo uma possível

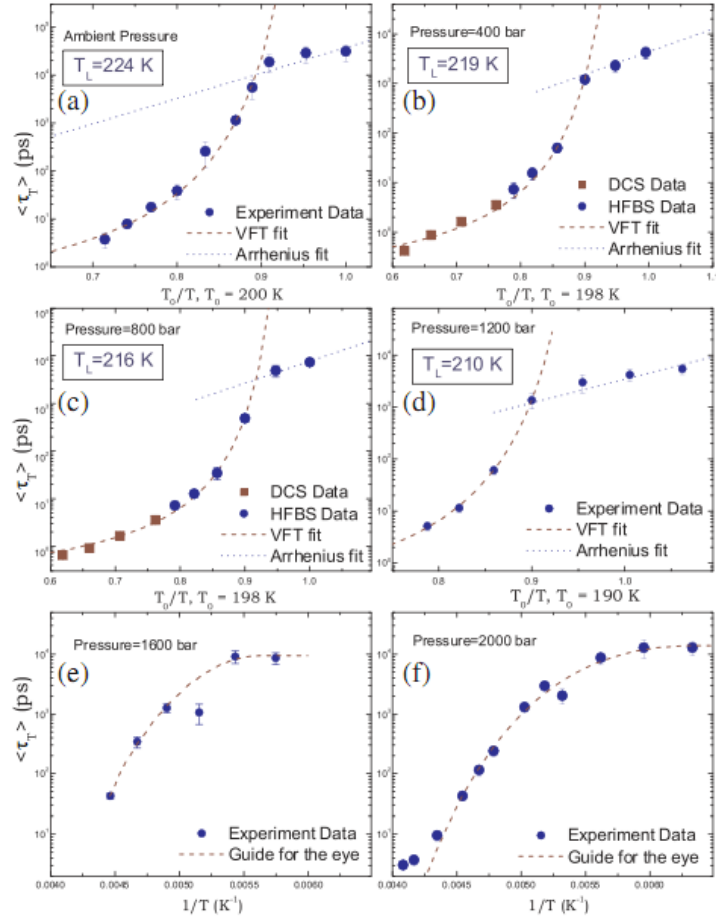


Figura 1.11: Dados experimentais para água confinada em nanoporos de sílica mostrando a dependência do tempo de relaxação translacional médio $\langle \tau_T \rangle$ com a temperatura para diferentes pressões [49].

localização para o segundo ponto crítico. Com o objetivo de ter um melhor entendimento das anomalias da água e de suas transições de fase, muitos modelos computacionais são propostos [33, 35, 37–42, 56], e alguns deles também prevêem a existência do segundo ponto crítico. Modelos de gás na rede, cujo estudo é feito através de simulações de Monte Carlo, também mostra a transição dinâmica entre uma estrutura forte e outra frágil [57, 58].

Os experimentos em água confinada levam a resultados que podem não ser aplicáveis em água não confinada [59]. Nanotubos de carbono têm sido fonte de pesquisa devido as suas propriedades elétricas e mecânicas [60] e sua utilidade na fabricação de materiais, tornando-se interessante o estudo de água confinada neste tipo de material. Koga et al. [61] mostraram através de simulações computacionais do modelo TIP4P que a água, uma vez confinada em nanotubos de carbono, pode congelar

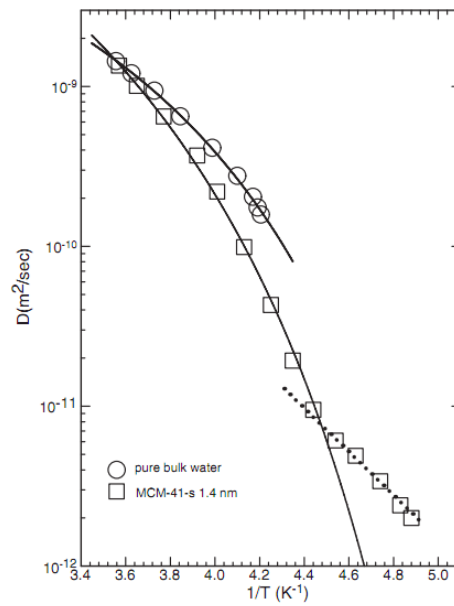


Figura 1.12: Coeficiente de difusão como função de $1/T$ para água confinada em nanotubos de sílica (quadrados) e para o *bulk* (círculos) à pressão ambiente [53].

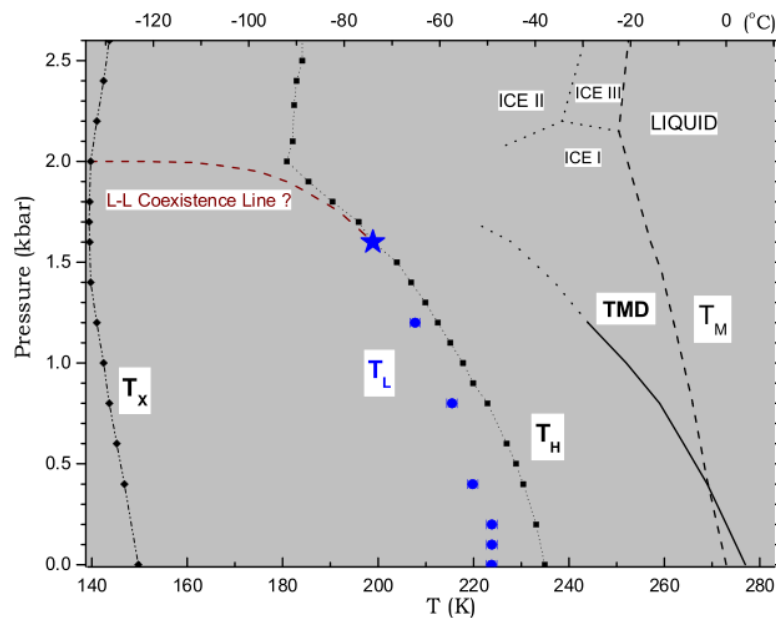


Figura 1.13: Diagrama de fases $P - T$ da água evidenciando a transição LL e o segundo ponto crítico (estrela) [49].

em formas ainda não vistas no *bulk* (*hexagonal ice nanotubes*, por exemplo), além de apresentar um ponto crítico sólido-líquido. Transições de fase sólido-líquido também

possuem evidências experimentais para confinamentos em matrizes de nanoporos [62].

Gallo e Rovere [63] fizeram simulações do modelo TIP4P e estudaram as mudanças nas propriedades estruturais e termodinâmicas da água quando confinada em uma matriz formada por 6 esferas hidrofóbicas. Neste tipo de confinamento, os efeitos das esferas hidrofóbicas faz diminuir o número médio de ligações de hidrogênio. Mudança na linha de Temperatura de Máxima Densidade (TMD) também é observada e verifica-se o seu deslocamento para temperaturas menores, densidades e pressões maiores comparado ao *bulk*. Um trabalho semelhante, de Strekalova et al [64], submetido para publicação, mostra o mesmo comportamento para um fluido tipo água modelado por potenciais isotrópicos quando confinado numa matriz de 64 nanopartículas em três casos: uma rede cúbica, rede cúbica distorcida e rede aleatória.

O confinamento de água por paredes planas hidrofóbicas também tem sido foco de bastante estudo. Tem-se observado que paredes hidrofóbicas submersas em água apresentam evaporação [65, 66]. Porém, quando a água está confinada apenas na região entre as paredes, observa-se mudanças em sua estrutura e dinâmica. Com relação à estruturação das moléculas de água, as paredes são responsáveis pela formação de camadas, sendo que o número de camadas dependerá da separação entre as paredes [67, 68]. Enquanto isso, a estrutura da parede, que pode ser lisa ou rugosa, influencia na dinâmica das moléculas confinadas [69].

Um trabalho de Kumar et al. [70], usando o modelo TIP5P para a água, mostra algumas mudanças quando a confinamos com paredes hidrofóbicas lisas separadas a uma distância de $d = 1.1$ nm. Esta separação entre placas permite a estruturação das moléculas de água em duas ou três camadas. Neste trabalho, eles observaram que a TMD se desloca para regiões de temperaturas menores, mas mantém o mesmo intervalo de pressões. Para $d = 0.8$ nm, quando o sistema se estrutura em apenas duas camadas bem definidas de água, Han et al. [71] esquematizaram um diagrama de fases $\rho - T$ baseados em análises da energia potencial, $g(r)$, perfil de densidade transversal e deslocamento quadrático médio, conforme ilustrado na figura 1.14.

Zangi e Mark também estudaram este tipo de confinamento com formação de duas camadas de água, que apresenta solidificação à temperatura ambiente [72], e também uma monocamada solidificada [73]. Mantendo temperatura e pressões fixas, conforme variamos a separação entre as paredes, mudanças dinâmicas e transições sólido-líquido podem ser observadas [67, 72].

Enquanto isso, o confinamento por placas rugosas apresenta transições de uma bicamada líquida para um fluido heterogêneo de tricamada, com separações de parede compreendidas entre 0.7 e 0.9 nm [74]. Enfim, são inúmeros os resultados envolvendo o confinamento de água e motivados por isso, nosso trabalho abordará confinamento de água por paredes.

O nosso trabalho consiste em estudar as propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais de água confinada por paredes planas, fixas, rugosas e neutras, usando um potencial efetivo esfericamente simétrico. Vamos usar um potencial esfericamente simétrico ao invés de potenciais anisotrópicos como SPC/E e TIP5P (ver Apêndice A para explicações dos modelos) para testar se os efeitos de formação de camadas e de

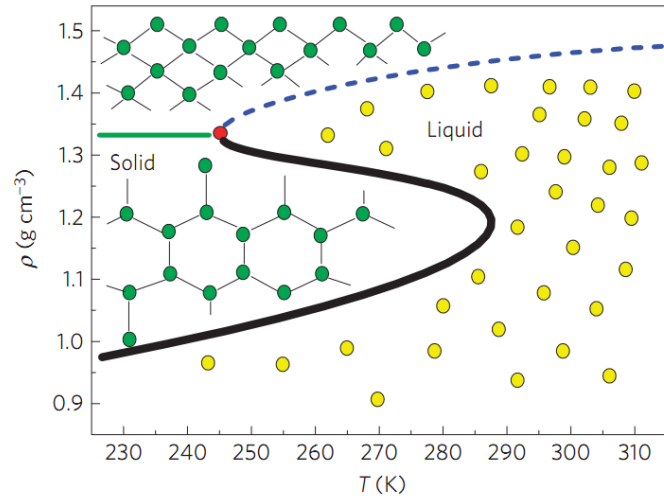


Figura 1.14: Diagrama de fases de água confinada por paredes lisas hidrofóbicas separadas a uma distância de $d = 0.8$ nm. Este sistema apresenta a estruturação das partículas em duas camadas de água.

cristalização induzida pelas paredes são dependentes do fato do sistema (como água) ter simetria tetraédrica ou se só dependem do fato do sistema apresentar duas escalas.

Dividimos este trabalho na seguinte estrutura: no capítulo 2, fizemos uma revisão do *bulk* do modelo de interação entre partículas, onde apresentamos os principais resultados do modelo, como as anomalias na densidade (linha de TMD), difusão e estrutural. No capítulo 3, mostramos os métodos utilizados para o cálculo das grandezas físicas de interesse do sistema confinado e alguns detalhes de simulação. No capítulo 4, apresentamos os resultados para várias separações de paredes. As duas primeiras, $d^* = 10$ e 133 , correspondem a sistemas fracamente confinados, que mostram a convergência para o *bulk*. Sistemas com formação de três camadas são estudados para $d^* = 5.50$, 6.00 e 6.30 , além de um sistema com formação de duas camadas para $d^* = 4.20$ e outro que apresenta mudanças estruturais da camada central, com $d^* = 4.80$. Finalmente, no capítulo 5, apresentaremos as conclusões referentes aos sistemas estudados.

Capítulo 2

Modelo de duas escalas

Neste capítulo faremos uma revisão do sistema não confinado tipo água modelado por um potencial de duas escalas. Apresentaremos os resultados de simulação de dinâmica molecular no que diz respeito às anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais para o sistema sem confinamento. Os resultados apresentados neste capítulo referentes a este modelo, incluindo todas as figuras aqui apresentadas, foram obtidos por de Oliveira et al. [75, 76].

2.1 Potencial de ombro repulsivo

O modelo tipo água que usamos em nosso estudo é formado por partículas esféricas de diâmetro σ_p que interagem entre si através de um potencial contínuo isotrópico de duas escalas, formado por um ombro repulsivo e uma parte atrativa negligenciável. Este potencial consiste basicamente de um Lennard-Jones somado a uma gaussiana, truncado em $r_c = 3, 5$,

$$U^*(r) = \frac{U(r)}{\epsilon} = 4 \left[\left(\frac{\sigma_p}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_p}{r} \right)^6 \right] + a \exp \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma_p} \right)^2 \right]. \quad (2.1)$$

O mínimo do potencial de Lennard-Jones ocorre em ϵ e a gaussiana é centrada em r_0 , com altura a e largura c . Se a parte atrativa deste potencial for muito grande, corremos o risco de tornar a região de anomalia inacessível devido a uma instabilidade decorrente disso [77]. Os parâmetros do modelo são $r_0/\sigma_p = 0, 7$, $a = 5$ e $c = 1$. Na figura 2.1 podemos visualizar o perfil deste potencial, que possui duas distâncias preferenciais para as partículas, uma para $r^* = r/\sigma_p \approx 1$ e outra em torno de 2, 5.

As simulações foram feitas usando dinâmica molecular através do *ensemble* NVT (canônico), onde a temperatura, o volume e o número de partículas são mantidos fixos. Para manter fixa a temperatura, foi usado o termostato de Nosé-Hoover [78, 79], com parâmetro de acoplamento $Q = 2$ (detalhes de dinâmica molecular são encontradas no Apêndice B). O raio de corte da interação interpartícula usado nas

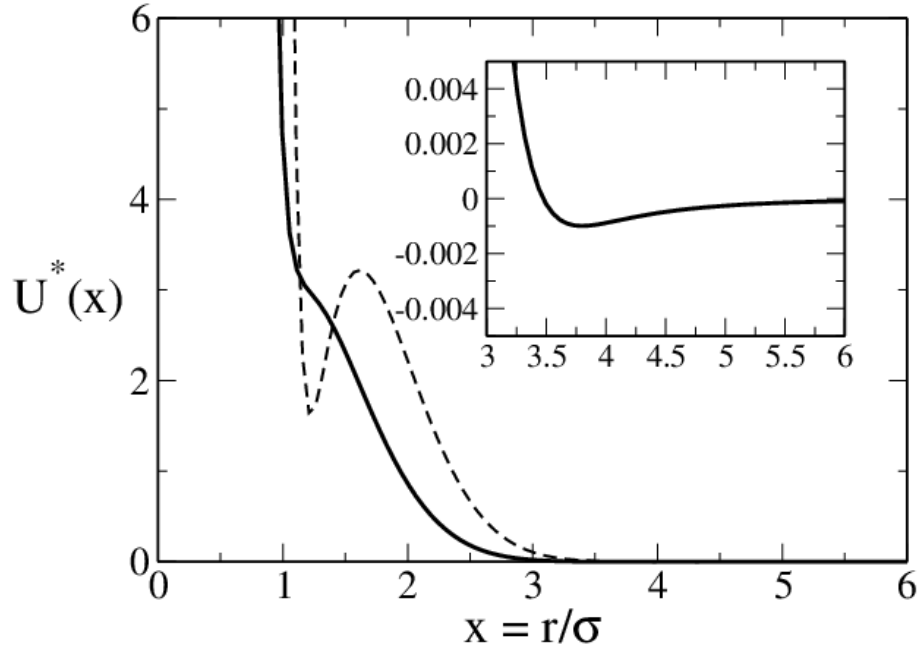


Figura 2.1: A linha contínua representa o potencial contínuo isotrópico de duas escalas, onde enfatizamos a existência de uma parte atrativa muito pequena na parte superior da figura. A linha tracejada representa a força de interação entre as partículas [14].

simulações corresponde a $r_c = 3, 5$. Simulações com raio de corte $r_c = 4, 5$ também foram feitas e nenhuma mudança foi observada nos resultados. As grandezas físicas estão em unidades reduzidas, ou seja,

$$\begin{aligned}
 \tau^* &= \frac{\tau(\varepsilon/m)^{1/2}}{\sigma_p}, \\
 T^* &= \frac{k_B T}{\varepsilon}, \\
 P^* &= \frac{P \sigma_p^3}{\varepsilon}, \\
 \rho^* &= \rho \sigma_p^3, \\
 D^* &= \frac{D(m/\varepsilon)^{1/2}}{\sigma_p}.
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

A pressão do sistema foi calculada usando a expressão de Virial,

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle, \tag{2.3}$$

onde \mathbf{r}_{ij} é a distância entre a partícula i com a j , $\mathbf{f} = -\nabla U(r)$ é a força entre partículas e V é o volume da caixa de simulação.

Usando a definição de deslocamento quadrático médio,

$$\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle = \langle [r(\tau_0 + \tau) - r(\tau_0)]^2 \rangle, \quad (2.4)$$

podemos obter o coeficiente de difusão através da relação

$$D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle}{6\tau}. \quad (2.5)$$

Na figura 2.2, podemos observar o diagrama de fases pressão-temperatura do sistema estudado. A linha preta contínua foi obtida pelo mínimo de cada isócora, onde

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = 0, \quad (2.6)$$

o que implica que $(\partial \rho / \partial T)_P = 0$, representando portanto a linha de Temperatura de Máxima Densidade (TMD). Como podemos visualizar no diagrama, a TMD está compreendida entre as densidades $\rho^* = 0,110$ e $\rho^* = 0,140$ e aproximadamente entre as pressões $P^* = 0,552$ e $P^* = 0,913$.

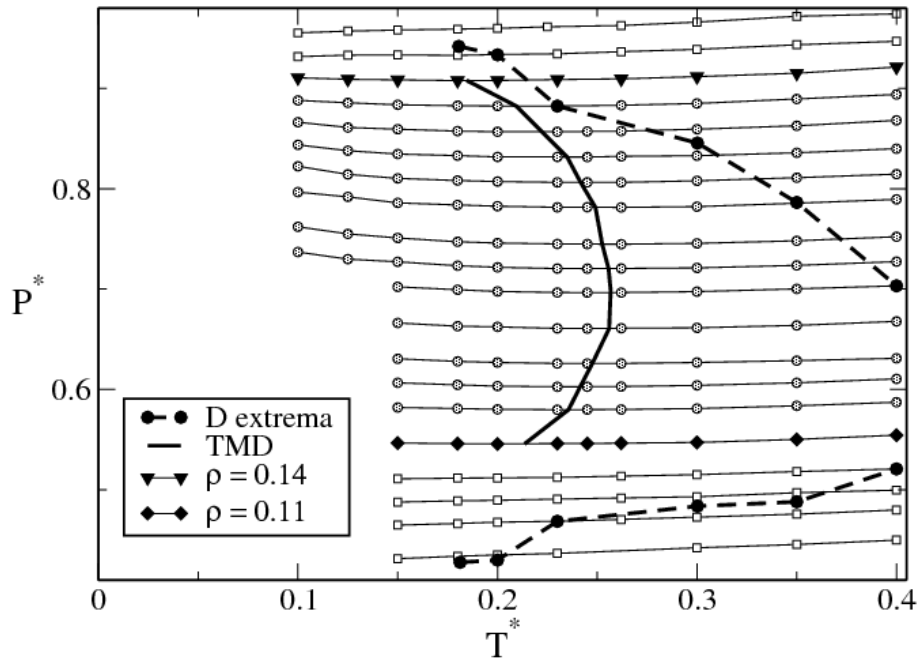


Figura 2.2: Diagrama de fases $P^* - T^*$ para várias densidades. A linha contínua representa a TMD e a linha tracejada representa os extremos na difusão.

O comportamento da difusão em função da densidade pode ser visualizado na figura 2.3. Sob compressão, para temperaturas $T^* < 0.450$ e um determinado intervalo

de densidades, a difusão aumenta, o que caracteriza um comportamento anômalo, uma vez que para líquidos normais o esperado é que a difusão apenas diminua sob compressão. Os máximos e mínimos na difusão resultantes deste comportamento anômalo são representados pela linha tracejada no diagrama da figura 2.2.

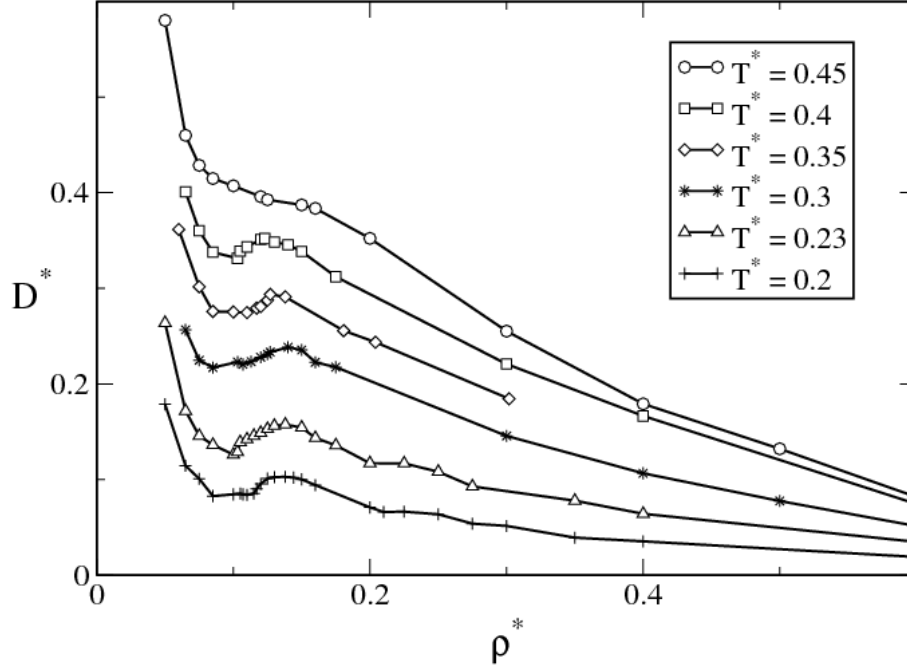


Figura 2.3: Comportamento da difusão em função da densidade do sistema para várias temperaturas. Os máximos e mínimos irão definir a região de anomalia, representada pela linha tracejada no diagrama de fases pressão-temperatura (figura 2.2).

O diagrama de fases do presente modelo (figura 2.2) reproduz qualitativamente as anomalias da água, verificando-se que a anomalia na difusão é mais abrangente, encobrindo a anomalia na densidade (TMD). Também podemos verificar na figura 2.4 que a pressão possui um comportamento monotonicamente crescente com a densidade, ou seja, um aumento na densidade do sistema implica um aumento na pressão.

Além das anomalias na densidade e na difusão, foi analisado a estrutura do sistema a partir da função distribuição radial, $g(r)$, e do seu respectivo parâmetro de ordem translacional, t , e também pelo parâmetro de ordem orientacional, Q_6 . A $g(r)$ é proporcional à probabilidade de se encontrar uma partícula a uma distância r de uma outra colocada na origem. Já o parâmetro de ordem translacional é global [80] e mede a tendência das partículas de ficarem separadas por distâncias preferenciais [12, 13],

$$t \equiv \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi, \quad (2.7)$$

onde $\xi = r\rho^{1/3}$ é a distância interpartícula escalado pela separação média dos pares de partículas, $\rho^{-1/3}$. A distância de *cut-off* usada foi de $\xi_c = \rho^{1/3}L/2$, sendo L o lado

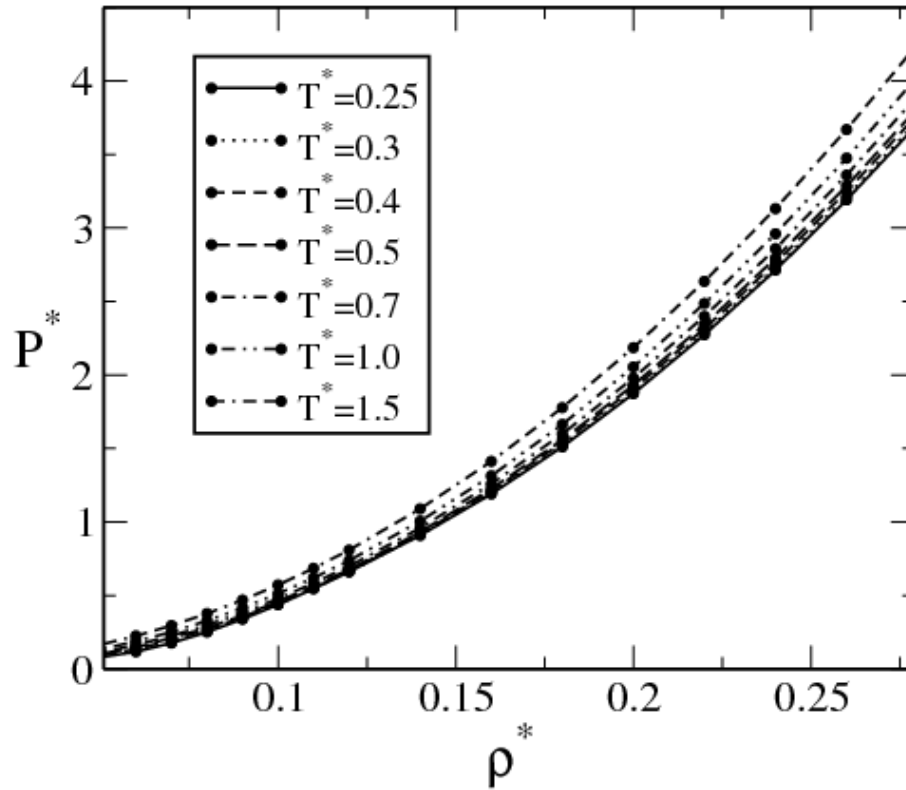


Figura 2.4: Isotérmicas que representam o comportamento monotonicamente crescente da pressão com a densidade do sistema.

da caixa cúbica de simulação. Para o gás ideal, $g(\xi) = 1$ e conseqüentemente $t = 0$, pois o sistema está completamente descorrelacionado.

O parâmetro de ordem translacional em função da densidade do sistema pode ser visualizado na figura 2.5. Para temperaturas maiores que $T^* = 1.50$, não se observa nenhum comportamento anômalo.

Enquanto isso, o parâmetro de ordem orientacional, Q_6 , introduzido por Steinhardt et al. [81], mede a correlação entre os ângulos de ligações definidas entre uma partícula central e seus vizinhos mais próximos [80]. O comportamento anômalo deste parâmetro em função da densidade do sistema, caracterizado pelo máximo, pode ser observado na figura 2.6.

Um resumo das anomalias pode ser visto na figura 2.7. As linhas A e C representam os extremos do parâmetro de ordem translacional, mínimos e máximos, respectivamente. A linha B representa os máximos no parâmetro de ordem orientacional. Na região mais interna do diagrama de fases, observamos os extremos na difusão encobrendo a linha de TMD. A relação entre estas anomalias obedece à hierarquia já observada nos modelos SPC/E e TIP5P para a água [11, 12, 82]. Além deste modelo reproduzir qualitativamente algumas anomalias observadas na água, sua maior vantagem é o baixo custo computacional por se tratar de um modelo baseado num potencial efetivo.

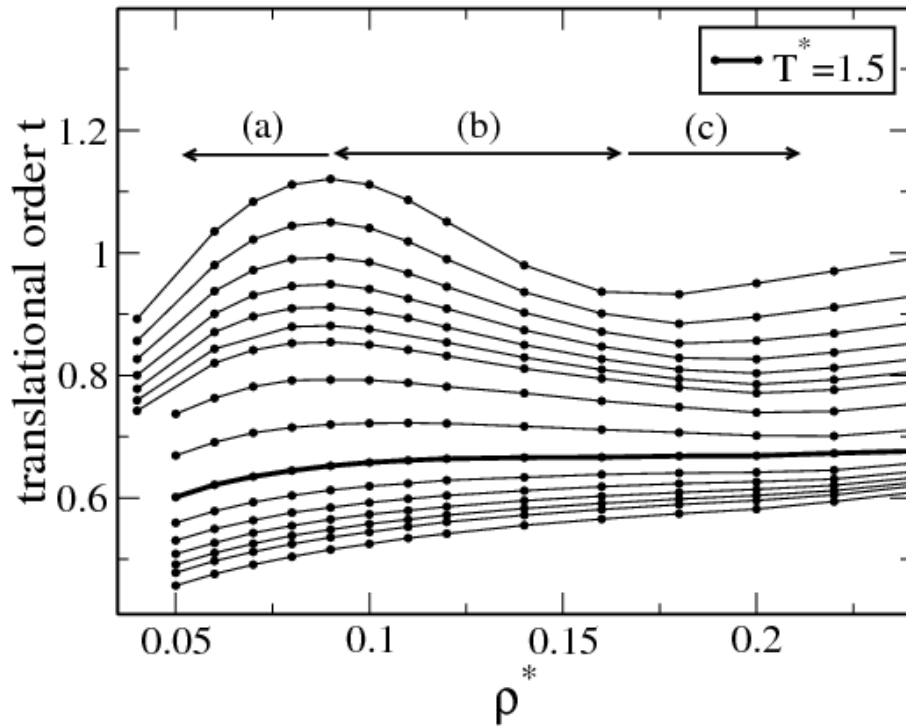


Figura 2.5: Parâmetro de ordem translacional em função da densidade do sistema. As isotérmicas, de cima para baixo, correspondem a $T^* = 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,70, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00, 3,50, 4,00$ e $5,00$.

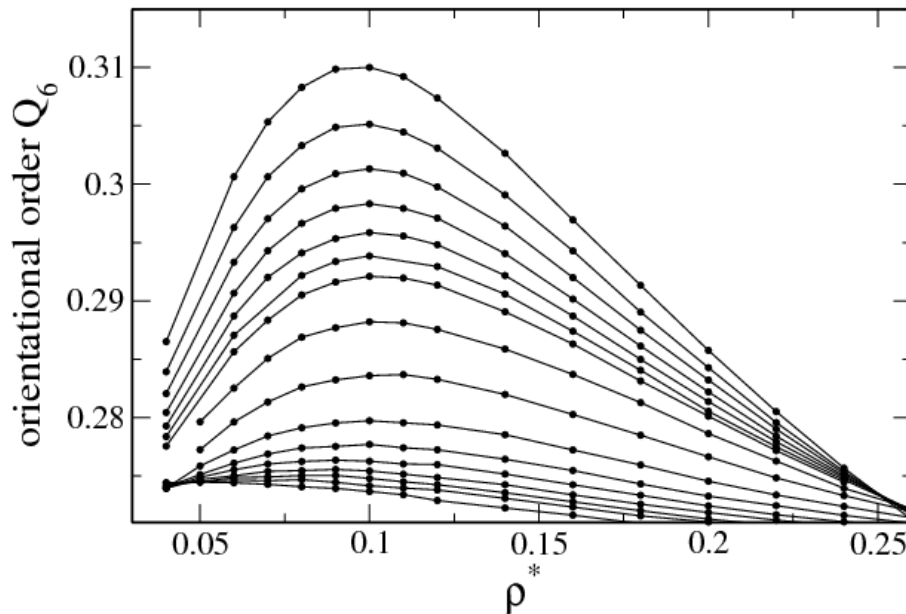


Figura 2.6: Parâmetro de ordem orientacional em função da densidade do sistema. As isotérmicas, de cima para baixo, correspondem a $T^* = 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,70, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00, 3,50, 4,00$ e $5,00$.

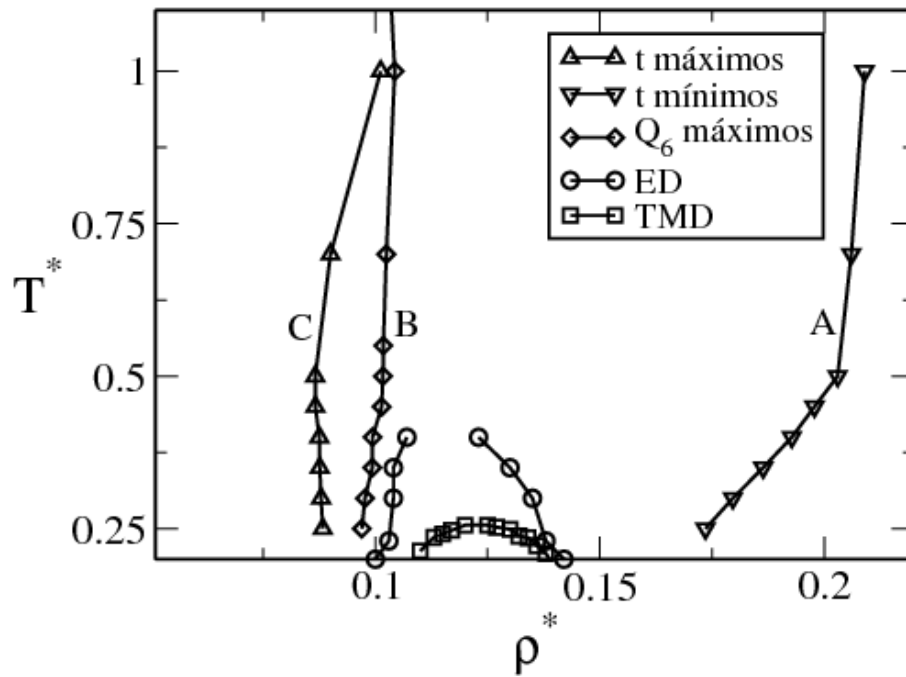


Figura 2.7: Diagrama de fases $P^* - T^*$ mostrando a relação entre as anomalias. A hierarquia entre as anomalias observada na literatura [11, 12, 82] também é verificada neste modelo.

2.2 Resumo

Neste capítulo, revisamos os resultados do modelo de duas escalas sem confinamento. Como obtido originalmente por de Oliveira et al. [75, 76], estes resultados indicam a presença de anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais no sistema.

Capítulo 3

Modelo de duas escalas confinado: métodos

Neste capítulo abordaremos os métodos utilizados para estudar o problema de confinamento por paredes. Faremos uma descrição do sistema estudado e das quantidades físicas que serão calculadas. Por último, daremos alguns detalhes da simulação computacional usada para obtenção dos resultados.

3.1 Descrição do modelo

Quando confinamos a água, suas propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas são alteradas, e estas mudanças, observadas em experimentos e em modelos tipo SPC/E e TIP5P, dependem do tipo de geometria confinante [83–85]. Existem estudos voltados para o confinamento de água em nanotubos de carbono [60, 61], meios porosos [63, 86, 87] e paredes planas. Estamos interessados no momento no estudo de sistemas confinados por paredes. As paredes podem ser lisas [70, 83], cuja interação com o sistema se faz de forma contínua, ou rugosas [88–90], que são paredes formadas por partículas (estáticas ou não) [91]. A topologia da superfície confinante influencia na dinâmica das partículas confinadas [69, 92]. Neste trabalho iremos estudar o confinamento de água por paredes planas, rugosas, estáticas e neutras. A figura 3.1 representa o sistema que será estudado.

As esferas de diâmetro σ_p representam as partículas tipo água que interagem através do potencial da Eq. 2.1, ilustrado na Fig. 2.1. Estas partículas com interação de duas escalas estão confinadas por paredes na direção z , enquanto que nas direções x e y há condições periódicas de contorno. As placas confinantes, de tamanho $L \times L$ e separadas por uma distância d^* , são formadas por partículas de diâmetro σ_w numa rede quadrada com condições periódicas de contorno. O potencial de interação entre as paredes e as partículas do sistema é um potencial WCA (Weeks, Chander e Andersen) [93], ou seja,

$$U = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_{cw}), & r \leq r_{cw} \\ 0, & r > r_{cw} \end{cases} \quad (3.1)$$

onde $U_{LJ} = 4\varepsilon((\sigma_{wp}/r)^{12} - (\sigma_{wp}/r)^6)$ e $r_{cw} = 2^{1/6}\sigma_{wp}$. Escrevemos o termo $\sigma_{wp} = (\sigma_w + \sigma_p)/2$, que é a regra de combinação de Lorentz-Berthelot, usado quando temos dois átomos diferentes interagindo [94]. Para os casos estudados, consideramos $\sigma_p = \sigma_w = 1$, portanto $\sigma_{wp} = 1$.

Este potencial de interação parede-partícula é fracamente repulsivo, por isso as paredes são consideradas neutras. Quando o potencial apresenta uma repulsão mais intensa, temos uma superfície hidrofóbica, e quando acrescentamos um termo atrativo, podemos simular paredes hidrofílicas. Estes dois casos serão estudados mais adiante, portanto o foco deste trabalho está na abordagem de paredes consideradas neutras.

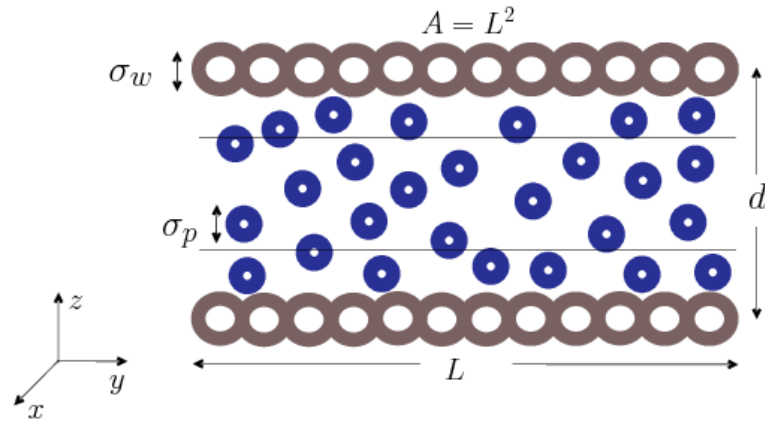


Figura 3.1: Representação das partículas tipo água confinadas por paredes planas, rugosas, estáticas e neutras na direção z .

3.2 Propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais para confinamento

Quando confinamos a água entre superfícies, as ligações de hidrogênio são modificadas, o que provoca alterações em suas propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais [95]. Passamos a calcular as grandezas de interesse em duas novas direções: a perpendicular ou transversal, relacionada à direção z , onde se situam as paredes confinantes em $z^* = 0$ e $z^* = d^*$, e a paralela ou lateral, que engloba as direções x e y , onde impomos condições periódicas de contorno.

Diferentemente do sistema não confinado, precisamos calcular as pressões paralela (P_{\parallel}) e perpendicular (P_{\perp}) usando métodos distintos [70, 89], uma vez que estas médias termodinâmicas não são as mesmas [96]. A pressão paralela é calculada usando a expressão de Virial para as direções x e y ,

$$P_{\parallel} = \rho k_B T + \frac{1}{2V} \langle \mathcal{V}_{\parallel} \rangle, \quad (3.2)$$

onde \mathcal{V}_{\parallel} é dado por

$$\mathcal{V}_{\parallel} = - \sum_{i=1} \sum_{j>i} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij}} \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)_{r=r_{ij}}. \quad (3.3)$$

O uso da expressão de Virial para P_{\parallel} é motivado pelo fato de que no *bulk* o cálculo é feito desta forma e nas direções x e y o sistema é infinito. O cálculo da pressão perpendicular P_{\perp} depende de quão confinado o sistema se encontra. Nos casos em que o confinamento é grande, ou seja, quando a separação entre as placas for pequena (estabelecemos $d < 5.00$), calculamos P_{\perp} considerando a força que as partículas do sistema exercem sobre a parede [70, 88, 89, 97], pois estamos tratando de casos em que as únicas camadas bem definidas são as de contato. Sendo assim, escrevemos

$$P_{\perp} = \frac{F_{\text{parede}}}{A} = \frac{\left| \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{i,\text{parede}} \right|}{L^2}. \quad (3.4)$$

Mas quando a separação entre as paredes for $d \geq 5.00$, a formação de três camadas ou mais de partículas é nítida, sendo necessário levar em conta a colaboração das partículas que estarão exclusivamente na região central de confinamento. Por isso que para estes casos calculamos P_{\perp} usando a expressão de virial na direção z [98], ou seja,

$$P_{\perp} = \rho k_B T + \frac{1}{V} \langle \mathcal{V}_{\perp} \rangle, \quad (3.5)$$

onde \mathcal{V}_{\perp} é dado por

$$\mathcal{V}_{\perp} = - \sum_{i=1} \sum_{j>i} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)_{r=r_{ij}}. \quad (3.6)$$

Esperamos que, no limite em que as paredes estiverem separadas por uma distância muito grande, as pressões sejam iguais àquela encontrada no sistema não confinado (P), ou seja, quando $d \rightarrow \infty$ obtemos $P_{\parallel}, P_{\perp} \rightarrow P$ [99].

Como a energia livre é extensiva com a área das paredes $A = L_x L_y$,

$$F(N, A, d, T) = A f(N/A, d, T), \quad (3.7)$$

então P_{\parallel} e A serão as quantidades análogas à pressão P e ao volume V do sistema *bulk* [88], respectivamente. Sendo assim, o diagrama $P - T$ do *bulk* será comparado com o diagrama $P_{\parallel} - T$ no sistema confinado, levando-se em consideração as anomalias presentes. Adicionalmente, também estudaremos o diagrama $P_{\perp} - T$.

As partículas difundem diferentemente em cada direção e novamente métodos distintos precisam ser usados para o cálculo do coeficiente de difusão. Na direção paralela às placas, a difusão pode ser calculada usando a definição de deslocamento quadrático médio para as direções x e y . O coeficiente de difusão é calculado pela equação

$$D_{\parallel} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r_{\parallel}(\tau)^2 \rangle}{4\tau}, \quad (3.8)$$

onde $r_{\parallel} = (x^2 + y^2)^{1/2}$ e $\langle \Delta r_{\parallel}(\tau)^2 \rangle = \langle [r_{\parallel}(\tau_0 + \tau) - r_{\parallel}(\tau_0)]^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio lateral.

Na direção perpendicular, devido à estruturação das partículas em camadas [67, 84], a difusão será muito pequena e o método de cálculo necessariamente precisa ser adaptado [100], pois a equação 3.8 não é válida para a obtenção de D_{\perp} . Mas como estamos interessados na análise de anomalias, não iremos estudar a difusão nesta direção, uma vez que ela não apresenta um comportamento anômalo [101].

A formação de camadas depende da densidade do sistema e do tipo de interação parede-partícula. Quando a separação entre as placas for maior que 7 ou 8 diâmetros de partícula, então suas propriedades tendem a se assemelhar com o sistema *bulk* [84]. Para separações correspondentes a 6 camadas ou menos, o líquido começa a desenvolver um comportamento tipo sólido [68]. Desta maneira, torna-se interessante o estudo da estrutura do sistema por camadas.

Analisaremos a estrutura do sistema através da função distribuição radial ($g(r)$) e do seu respectivo parâmetro de ordem translacional. Não faz mais sentido analisar uma $g(r)$ total para o sistema, e sim uma $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ lateral calculada em regiões de interesse (camadas). Uma definição usual é dada por [70]

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) \equiv \frac{1}{\rho^2 V} \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) [\theta(|z_i - z_j|) - \theta(|z_i - z_j| - \delta z)]. \quad (3.9)$$

O método que usamos para calcular a $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ consiste em considerar uma camada de espessura δz , cuja limitação é feita pelo uso da função de Heaviside $\theta(x)$, que restringe a soma das partículas em δz . Com o intuito de calcularmos a $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ levando-se em consideração a maioria das partículas em cada camada, escolhemos $\delta z = 1$. Portanto, de acordo com a geometria do problema e, em particular pelo fato das condições de contorno serem periódicas, o volume de normalização será cilíndrico [84]. O movimento das partículas de uma camada para outra é pequeno, o que permite considerar que a densidade de cada camada é homogênea, de forma que podemos cal-

culá-la levando em consideração um número médio de partículas por camada (N_{layer}) [98].

Uma vez determinada a função distribuição radial lateral, podemos obter o parâmetro de ordem translacional t , cuja definição para o *bulk* é dado pela equação 2.7. Sabendo que a $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ é calculada por camada, precisamos redefinir t , como segue abaixo,

$$t \equiv \int_0^{\xi_c} |g_{\parallel}(\xi) - 1| d\xi \quad (3.10)$$

onde $\xi = r_{\parallel}\rho_s^{1/2}$ é a distância inter-partícula na direção paralela às placas escalada por $\rho_s^{1/2} = (N_{layer}/L^2)^{1/2}$. $\xi_c = \rho_s^{1/2}L/2$ é a distância de *cut-off* usada neste trabalho.

O parâmetro de ordem translacional é global [80] e mede a tendência das partículas de ficarem separadas por distâncias preferenciais [13]. Para o gás ideal, $g(\xi) = 1$ e conseqüentemente $t = 0$, pois o sistema está completamente decorrelacionado. Para sistemas estruturados, $g(\xi) \neq 1$, logo $t \neq 0$. Quanto mais estruturado for o sistema, maior será o valor de t [12].

3.3 Detalhes da simulação: dinâmica molecular

Os nossos resultados foram obtidos usando Dinâmica Molecular, que consiste basicamente em resolver as equações de movimento para o conjunto de partículas. As simulações foram feitas usando o *Ensemble* NVT (canônico), em que o número de partículas, o volume e a temperatura do sistema são mantidos fixos. Para manter fixa a temperatura usamos o termostato de Nosé-Hoover [78, 79], com parâmetro de acoplamento $Q = 2$ [93] (mais detalhes no Apêndice B, onde um fluxograma de dinâmica molecular está incluso). Todas as grandezas físicas estão em unidades reduzidas, como segue abaixo

$$\begin{aligned} \tau^* &= \frac{\tau(\varepsilon/m)^{1/2}}{\sigma_p} \\ d^* &= d/\sigma_p, \\ T^* &= \frac{k_B T}{\varepsilon} \\ P_{\parallel}^* &= \frac{P_{\parallel}\sigma_p^3}{\varepsilon} \\ \rho^* &= \rho\sigma_p^3 \\ D_{\parallel}^* &= \frac{D_{\parallel}(m/\varepsilon)^{1/2}}{\sigma_p}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

O passo de tempo usado é de $\Delta\tau^* = 2 \times 10^{-3}$. Usamos 2×10^6 passos de simulação para equilíbrio do sistema e mais 4×10^6 passos para o cálculo das médias, obtidas com o uso de 50 amostras. Como configuração inicial do sistema, usamos um sólido estruturado em 3 ou 4 fileiras de partículas na direção de confinamento (z), dependendo do caso estudado. Para $d^* = 4.20, 4.8, 5.50, 6.00$ e 6.30 usamos 507 partículas, enquanto que para $d^* = 10.0$ usamos 546 partículas. Uma separação das paredes de $d^* = 133$ e 3800 partículas foi estudada com o objetivo de reproduzir as características do *bulk* ($d^* \rightarrow \infty$).

O número de partículas que compõem as duas placas confinantes depende da densidade do sistema, uma vez que mantemos fixa a distância d entre elas. Quando tratamos da densidade do sistema, podemos considerar dois tipos: a densidade geométrica, imposta ao sistema inicialmente (volume e número de partículas fixos), dada simplesmente por $\rho = N/(L^2d)$, e a densidade efetiva, ρ_e . A densidade efetiva é calculada desconsiderando o espaço em que as partículas do sistema não tem acesso devido à interação delas com as paredes. No cálculo de ρ_e , usaremos a idéia apresentada por Kumar et al. [70, 97],

$$\rho_e = \frac{N}{L^2 d_e}, \quad (3.12)$$

onde $d_e = d - (\sigma_p + \sigma_w)/2$ é uma estimativa para a distância efetiva entre as paredes.

Sendo assim, as quantidades dependentes da densidade do sistema, como pressão e parâmetro de ordem translacional, serão calculadas usando a densidade efetiva. A partir de agora, quando nos referirmos à densidade do sistema, estaremos falando da densidade efetiva ($\rho \rightarrow \rho_e$).

Outro cálculo interessante que podemos fazer neste sistema é o perfil de densidade transversal, que nos diz como as partículas estão distribuídas ao longo da direção z de confinamento. O cálculo deste perfil de densidade transversal é feito através de histogramas na direção de confinamento de tamanho d^*/N_{bin} , onde N_{bin} é o número de caixas que formarão o histograma. Após equilibrado o sistema, computamos o número de partículas para cada passo de tempo, dividimos pelo volume de cada caixa do histograma e obtemos uma média temporal. Através da equação 3.13 conseguimos computar o número total de partículas do sistema ou o número total de partículas por camada, dependendo do limite de integração. Se estabelecermos $z_f = d^*$, então N será o número total de partículas do sistema.

$$N = L^2 \int_0^{z_f} \rho(z) dz \quad (3.13)$$

3.4 Resumo

Neste capítulo, fizemos uma breve descrição do modelo de confinamento a ser usado e de como as quantidades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais serão obtidas ou calculadas. Um fluxograma do método de Dinâmica Molecular é apresentado no Apêndice B.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos nesta dissertação. Na primeira seção, obtemos o diagrama de fases $P_{\parallel}^* - T^*$ para os sistemas com paredes confinantes separadas por distâncias correspondentes a $d^* = 10$ e a $d^* = 133$, com o objetivo de mostrar a convergência do sistema confinado para o *bulk*. Na segunda seção, apresentamos uma análise das anomalias na densidade e difusão e elaboramos os diagramas de fases $P_{\parallel}^* - T^*$ para três casos com formação de três camadas de partículas, onde $d^* = 5,00, 6,0$ e $6,3$. Na terceira seção, estudamos as mesmas propriedades analisadas para $d^* = 5,00, 6,0$ e $6,3$ para $d^* = 4,2$, onde há a formação de duas camadas de partículas, e finalmente na quarta seção, mostramos que para $d^* = 4,8$ o sistema apresenta mudanças estruturais e comportamentos particulares em suas anomalias.

4.1 Convergência do sistema confinado para o *bulk*

Estudamos nesta seção dois sistemas: o primeiro corresponde a uma separação de $d^* = 10$ e o segundo a uma separação de $d^* = 133$. O objetivo é mostrar que quando as paredes estão separadas por distâncias suficientemente grandes, as médias termodinâmicas reproduzem os resultados do diagrama de fases $P^* - T^*$ apresentado no capítulo 2. O caso $d^* = 10$ foi simulado com 546 partículas, enquanto que o caso $d^* = 133$, que tenta imitar uma separação infinita de paredes, foi simulado com 3800 partículas, ambos iniciando do estado sólido. O grande número de partículas usado nas simulações de $d^* = 133$ foi necessário para conseguir reproduzir as densidades desejadas (região de localização da TMD).

Para $d^* = 10$, a característica fundamental é a estruturação das partículas em camadas, conforme podemos observar pelo perfil de densidade transversal do sistema versus $z/\sigma_p = z^*$ (figura 4.1). Neste problema, observamos a formação de três camadas centrais e mais duas, uma próxima a cada parede, totalizando cinco camadas. Denominamos as camadas próximas às paredes como camadas de contato.

Podemos visualizar o diagrama de fases $P_{\perp}^* - T^*$ na figura 4.2a, onde as linhas são isócoras da densidade total do sistema num intervalo de $0.083 \leq \rho^* \leq 0.210$. P_{\perp}^* , P_{\parallel}^* , T^* e ρ^* são dados em unidades adimensionais, conforme equação 3.11. Na

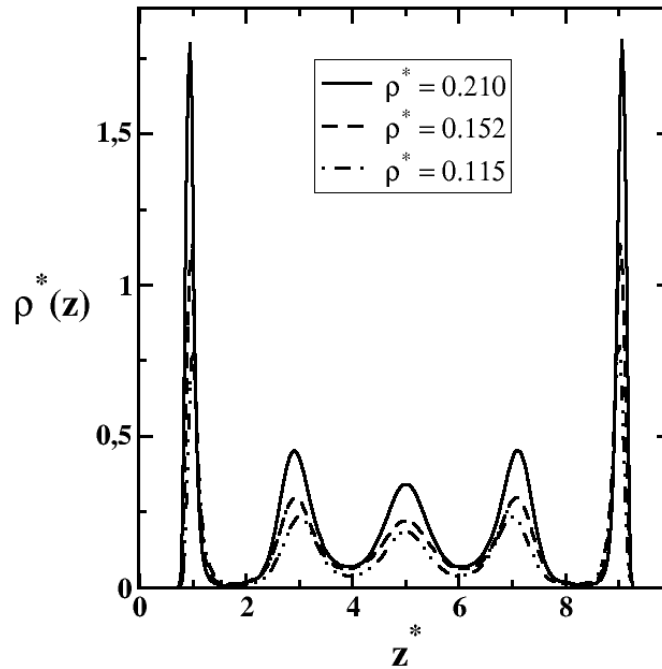


Figura 4.1: Perfil de densidade transversal para $d^* = 10$, com formação de cinco camadas de partículas. Aqui, a temperatura do sistema é de $T^* = 0,220$.

figura 4.2a, verificamos que a pressão na direção perpendicular às paredes apresenta um comportamento monotonamente crescente com a temperatura e, portanto, não apresenta mínimos. Mas o mais interessante é o diagrama $P_{\parallel}^* - T^*$, apresentado na figura 4.2b. Nele podemos encontrar a linha de TMD e as anomalias na difusão e no parâmetro de ordem translacional para uma camada de contato e uma camada central. Na próxima seção analisaremos com mais detalhes as anomalias na difusão e no parâmetro de ordem translacional para casos em que há a formação de três camadas de partículas entre as placas. Aqui, o nosso foco será a análise das TMD's e a convergência para o *bulk*. A TMD é ilustrada como o mínimo das isócoras como mostrado no capítulo 2 (eq. 2.6).

Na figura 4.3, comparamos as linhas de TMD dos casos estudados, $d^* = 10$ e $d^* = 133$, com a TMD do *bulk*, obtido por de Oliveira et al. [75] e ilustrada na figura 2.2. Para $d^* = 10$, a TMD apresenta um deslocamento para temperaturas mais baixas, mas quando a separação entre as placas é grande, caso em que $d^* = 133$, não há estruturação das partículas em camadas e a TMD apresenta um comportamento bastante similar ao do *bulk*, tanto para o intervalo de temperaturas, quanto de pressões.

A convergência do sistema confinado para o *bulk* é lenta devido a estruturação do sistema em até 7 ou 8 camadas de partículas.

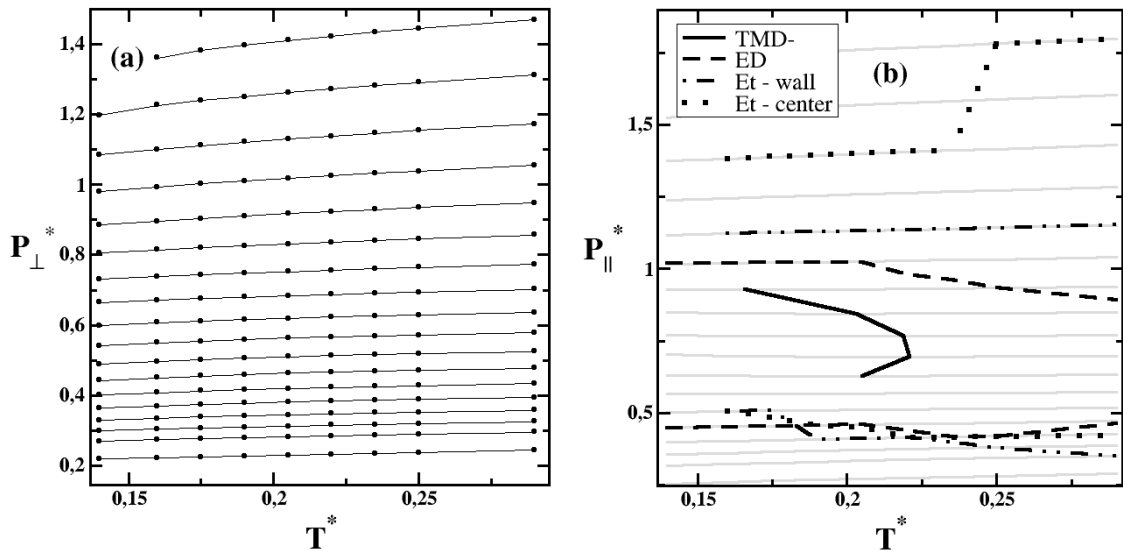


Figura 4.2: Diagramas de fases (a) $P_{\perp}^* - T^*$ e (b) $P_{\parallel}^* - T^*$ para $d^* = 10$.

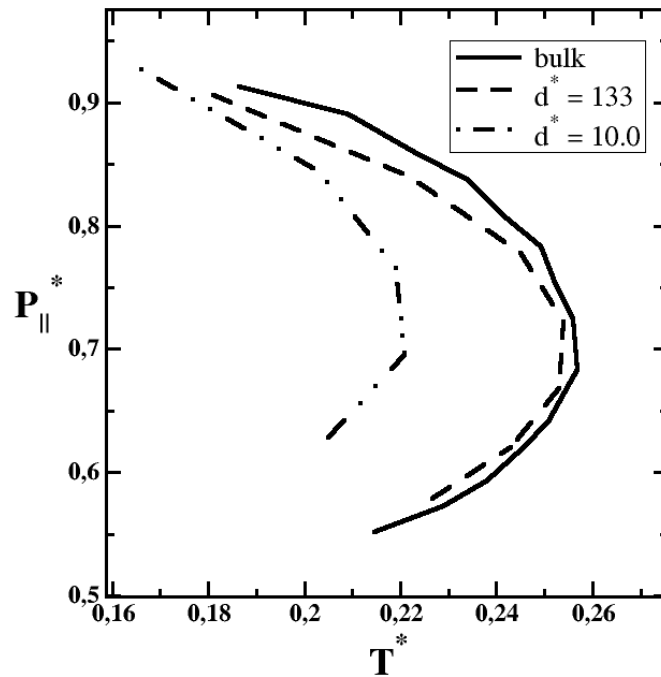


Figura 4.3: Comparação das TMD's dos sistemas confinados a $d^* = 10$ e $d^* = 133$ com a TMD do *bulk*.

4.2 Diagramas de fases: 3 camadas

Neste conjunto de simulações, analisamos os resultados de três separações de paredes, correspondentes a $d^* = 5, 5, 6, 0$ e $6, 3$. O sistema é iniciado do estado sólido e as 507 partículas estão dispostas em três fileiras na direção de confinamento, como podemos observar pela figura 4.4.

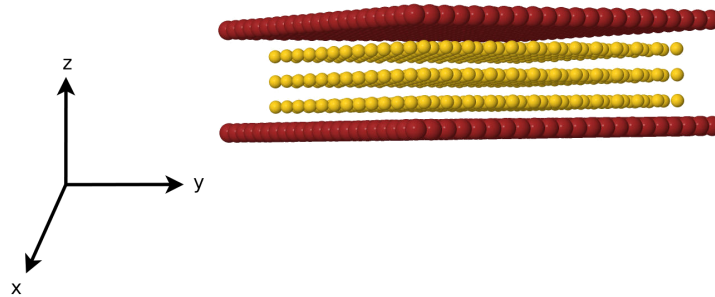


Figura 4.4: Configuração inicial do sistema. As 507 partículas, dispostas em três fileiras na direção de confinamento, formam uma configuração sólida.

Após desenvolvida a dinâmica do sistema, nestes três casos estudados, as partículas mantiveram estruturas de três camadas, o que pode ser verificado pelo perfil de densidade transversal $\rho^*(z)$ e por uma fotografia instantânea do sistema depois de equilibrado (figura 4.5). Podemos observar alguns perfis de densidade transversal para $d^* = 5,5$ na figura 4.6. A medida que diminuimos a densidade do sistema, percebemos que os picos de $\rho^*(z)$ diminuem de tamanho (figura 4.6a), pois há menor concentração de partículas nas camadas específicas. Diminuindo a densidade do sistema, estamos conseqüentemente aumentando o seu volume através do aumento da área das placas, portanto haverá mais espaço no plano $x - y$ para acomodação das partículas. Similarmente, para uma mesma densidade, o aumento da temperatura provoca um alargamento dos picos, pois há um maior espalhamento das partículas na direção de confinamento (figura 4.6b). Os perfis de densidade transversal para os casos em que $d^* = 6,0$ e $6,3$ não são mostrados porque apresentam o mesmo comportamento.

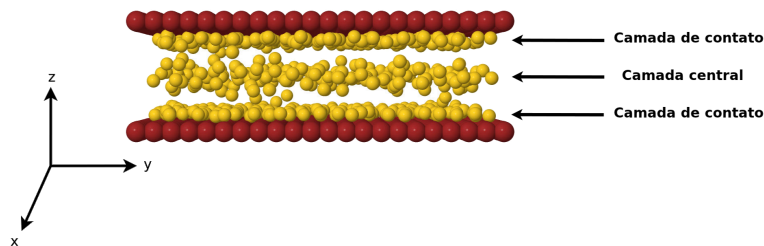


Figura 4.5: Estruturação das partículas após equilibrado o sistema ($d^* = 5,5$), com formação de três camadas, uma central e duas de contato (uma para cada parede). Neste exemplo temos $d^* = 5,5$, $T^* = 0,250$ e $\rho^* = 0,239$.

O diagrama de fases $P_{\parallel}^* - T^*$ para $d^* = 5,5$, $6,0$ e $6,3$ são mostrados nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9, respectivamente. Além das isócoras, podemos observar as linhas de anomalias na densidade (TMD), os extremos na difusão (ED) e os extremos no parâmetro de ordem translacional de uma camada de contato (Et-wall) e da camada central (Et - center), cuja explicação veremos a seguir.

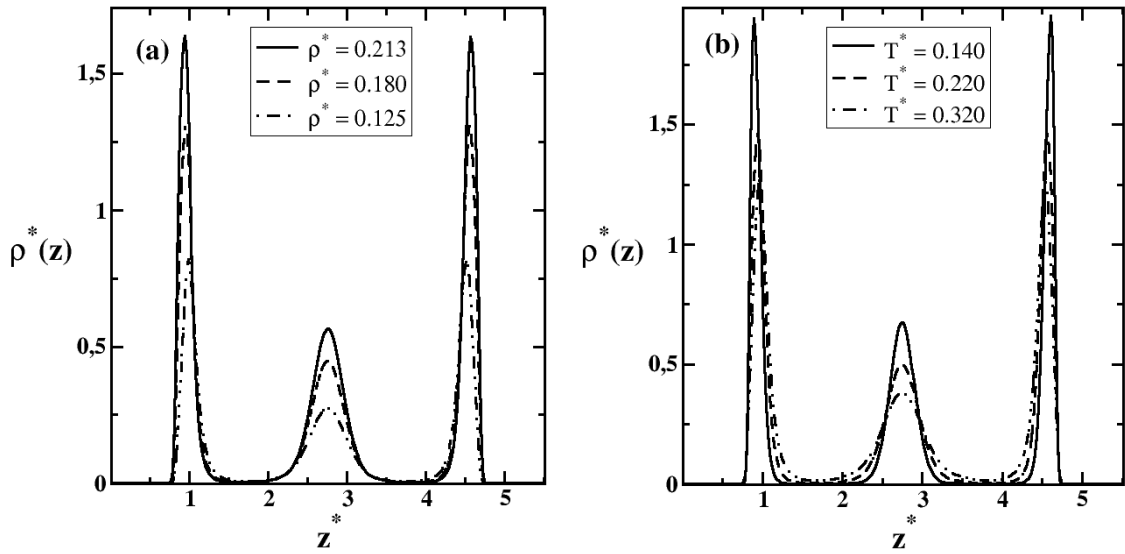


Figura 4.6: Perfis de densidade transversal para $d^* = 5,5$. Em (a), temperatura fixa de $T^* = 0,220$ e densidades conforme ilustrado, e em (b), para densidade fixa de $\rho^* = 0,195$ e temperaturas conforme ilustrado.

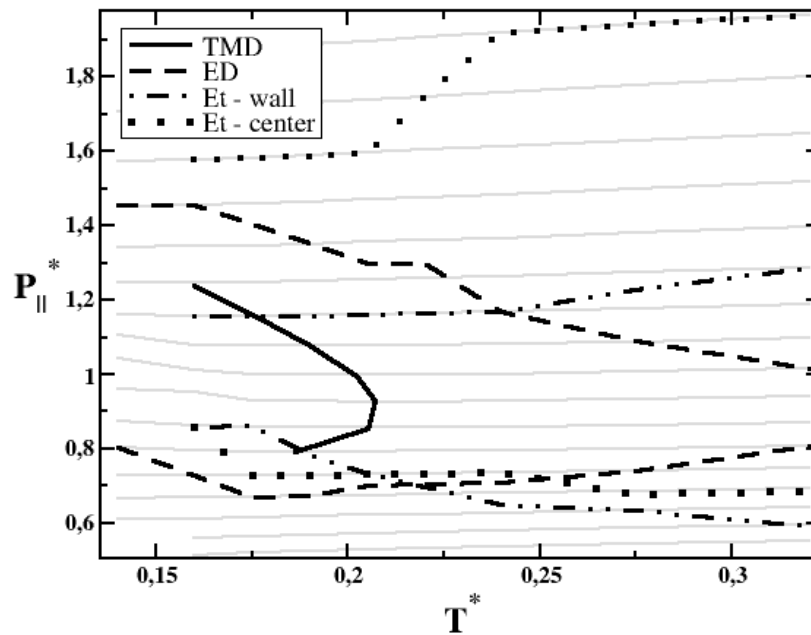


Figura 4.7: Diagrama $P_{||}^* - T^*$ para $d^* = 5,5$. Além das isócoras, podemos visualizar a TMD, os extremos na difusão (ED) e os extremos no parâmetro de ordem translacional para uma camada de contato (Et - wall) e camada central (Et - center).

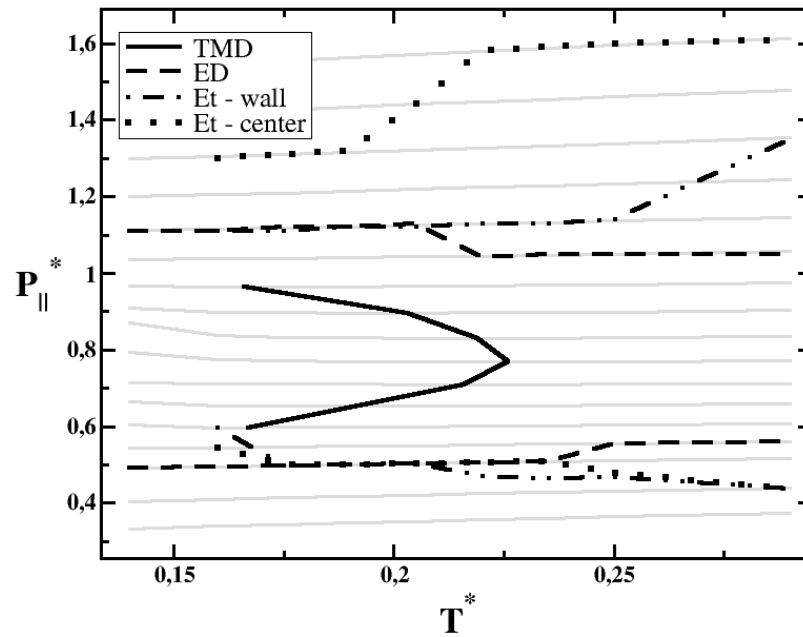


Figura 4.8: Diagrama $P_{||}^* - T^*$ para $d^* = 6, 0$. Além das isócoras, podemos visualizar a TMD, os extremos na difusão (ED) e os extremos no parâmetro de ordem translacional para uma camada de contato (Et - wall) e camada central (Et - center).

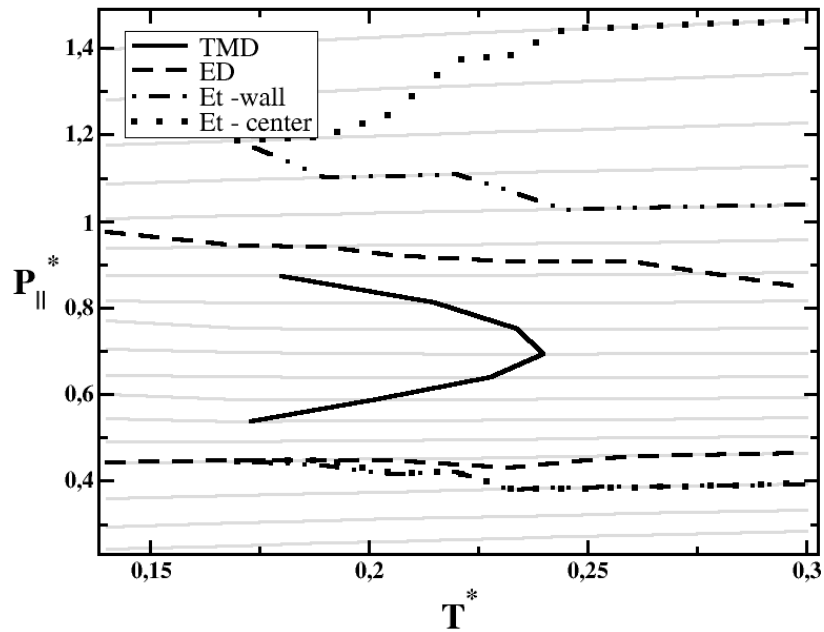


Figura 4.9: Diagrama $P_{||}^* - T^*$ para $d^* = 6, 3$. Além das isócoras, podemos visualizar a TMD, os extremos na difusão (ED) e os extremos no parâmetro de ordem translacional para uma camada de contato (Et - wall) e camada central (Et - center).

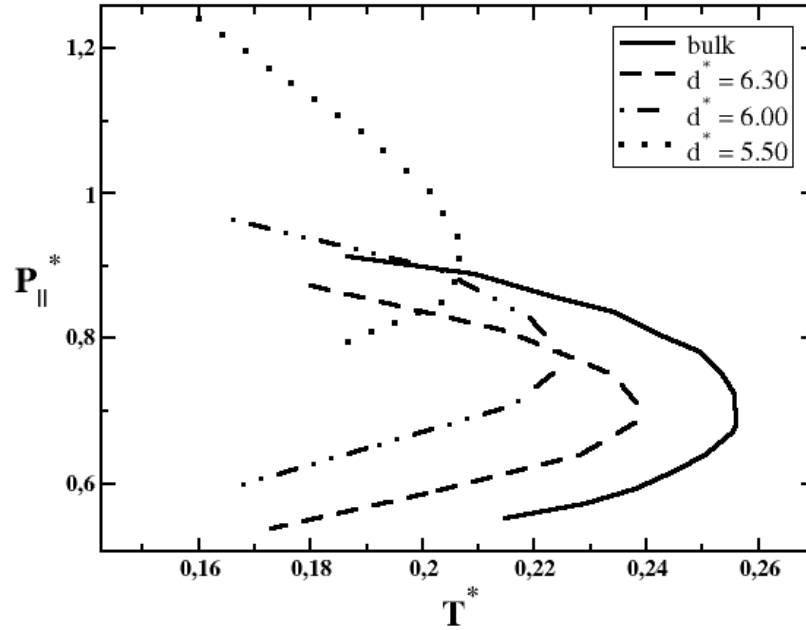


Figura 4.10: Comparação entre as TMD's dos sistemas confinados que apresentaram a formação de três camadas com a TMD_{bulk}.

Primeiramente, observamos que a localização da TMD do sistema *bulk*, como descrito no capítulo 2, está nos seguintes intervalos: densidades, $0,110 < \rho^* < 0,140$; e pressões, $0,552 < P^* < 0,913$. Os casos de confinamento com $d^* = 5,5$ e $d^* = 6,0$ apresentaram TMD's deslocadas para temperaturas menores comparadas ao do *bulk*. Com relação às densidades e pressões, a tabela 4.1 mostra os intervalos em que as TMD's aparecem para cada caso. Verificamos um deslocamento das TMD's para densidades maiores. Para $d^* = 5,5$ e $d^* = 6,0$, as TMD's se deslocaram para pressões maiores, enquanto que para $d^* = 6,30$ a TMD apresentou um intervalo de pressões semelhante ao do *bulk*.

| Separação d^* | 5,5 | 6,0 | 6,3 |
|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Densidades | $0,149 < \rho^* < 0,188$ | $0,129 < \rho^* < 0,162$ | $0,122 < \rho^* < 0,153$ |
| Pressões | $0,800 < P_{ }^* < 1,237$ | $0,599 < P_{ }^* < 0,965$ | $0,541 < P_{ }^* < 0,875$ |

Tabela 4.1: Intervalos de densidades e pressões em que as anomalias na densidade (TMD's) acontecem para cada caso.

Começando de um sistema menos confinado ($d^* = 6,30$), conforme aumentamos o grau de confinamento do sistema (diminuimos d^*), nossos resultados mostram um deslocamento monotônico das TMD's para regiões de menores temperaturas, maiores pressões e maiores densidades, conforme podemos observar na figura 4.10. Mas isto foi observado para sistemas com formação de três camadas de partículas. Havendo a formação de um número diferente de camadas, o que pode ser obtido pela mudança da separação d^* entre as paredes, a localização das anomalias é fortemente

alterada, como veremos adiante.

Na figura 4.11, percebemos que as linhas de anomalia na difusão e no parâmetro de ordem translacional acompanham as mudanças na anomalia na densidade (TMD).

Outro sistema, como o estudado por Gallo e Rovere [63] através de simulações do modelo TIP4P, onde a água está em contato com seis esferas hidrofóbicas, apresenta uma linha de TMD deslocada para temperaturas menores e pressões maiores. Neste trabalho, eles observaram que a curva espinodal (definida pelos limites da região de intabilidade do diagrama $P - \rho$) acompanha o deslocamento da TMD, similarmente ao que observamos com relação à linha de TMD e às anomalias dinâmica e estrutural de nosso modelo.

Xu e Molinero [102] usaram o modelo de água mW (*Monatomic Water Model* [103]) confinado em poros cilíndricos de 1,5nm, com interação água-parede simulada pelo mesmo potencial água-água, e também observaram um deslocamento da TMD para temperaturas menores e pressões maiores. Kumar et al. [70] observaram no modelo TIP5P confinado por paredes hidrofóbicas lisas, que a TMD se deslocou para temperatura menores, mas manteve o mesmo intervalo de pressões.

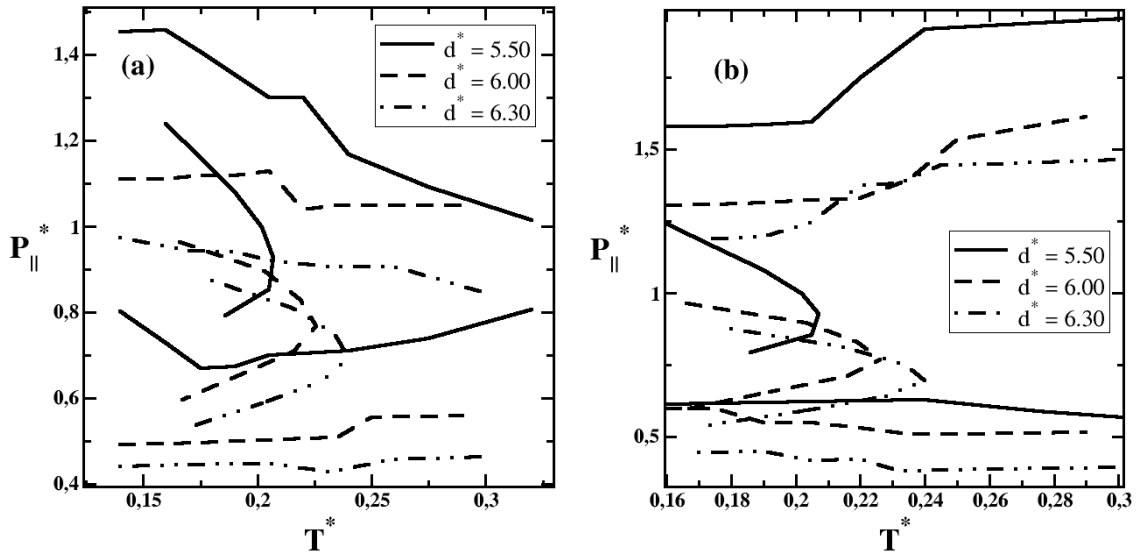


Figura 4.11: Diagrama mostrando que as anomalias (a) na difusão e (b) no parâmetro de ordem translacional para a camada central acompanham o deslocamento das TMD's.

Também analisamos os diagramas $P_{\perp}^* - T^*$ para o intervalo de densidades em que se verifica a TMD no diagrama $P_{\parallel}^* - T^*$, conforme ilustrado nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14 para $d^* = 5, 5, 6, 0$ e $6, 3$, respectivamente. Esta pressão, calculada pela teorema de virial em z (direção de confinamento), apresenta um comportamento monotonicamente crescente com a temperatura do sistema, portanto não possui mínimos. Este mesmo comportamento foi observado por Kumar et al. [70], já citado anteriormente.

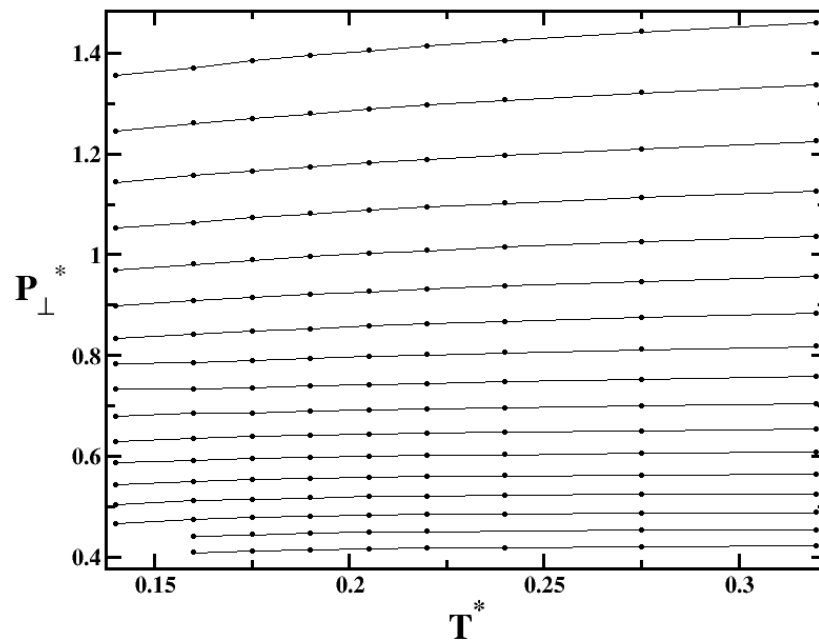


Figura 4.12: Diagrama $P_{\perp}^* - T^*$ para $d^* = 5,50$. As linhas representam as isócoras e os pontos são os dados simulados.

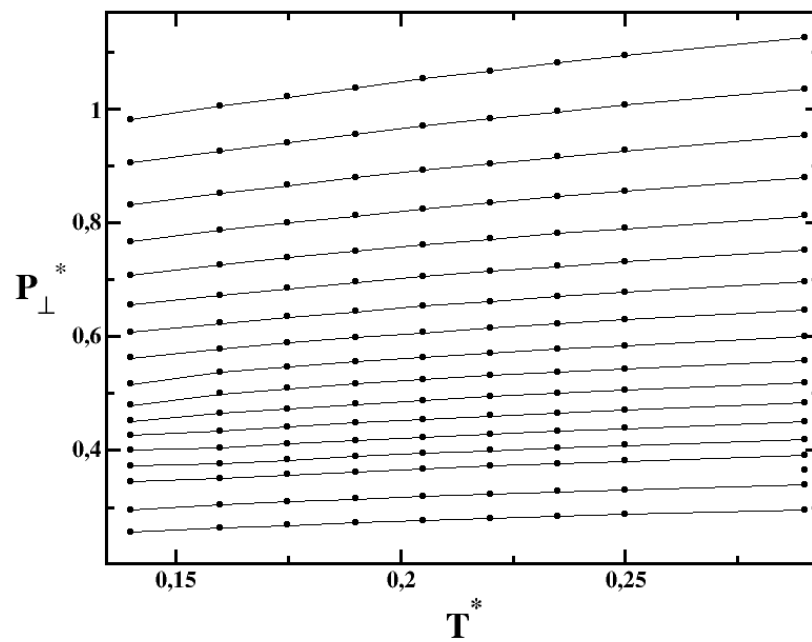


Figura 4.13: Diagrama $P_{\perp}^* - T^*$ para $d^* = 6,0$. As linhas representam as isócoras e os pontos são os dados simulados.

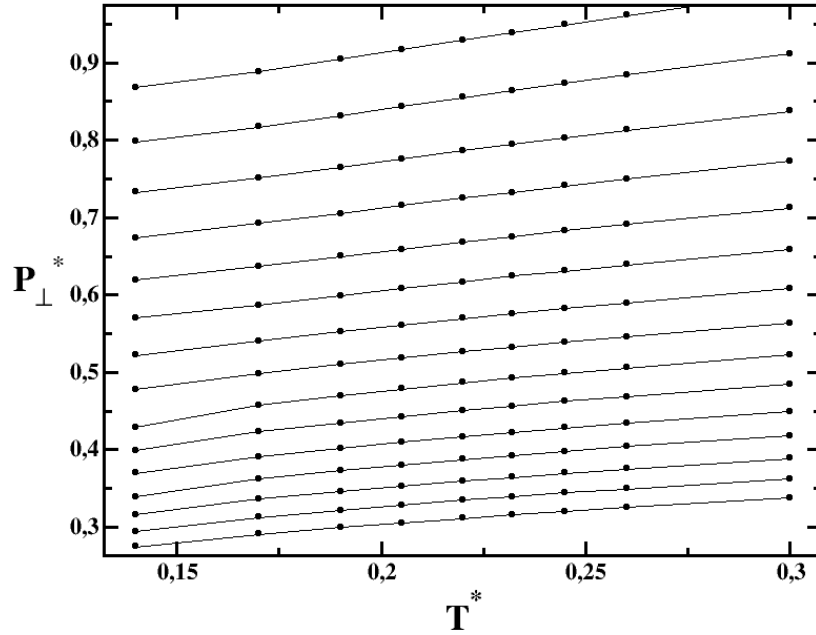


Figura 4.14: Diagrama $P_{\perp}^* - T^*$ para $d^* = 6,3$. As linhas representam as isócoras e os pontos são os dados simulados.

4.2.1 Anomalias estrutural e na difusão lateral

As camadas de contato apresentam um comportamento estrutural diferente da camada central. Calculamos uma $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ para cada camada, ressaltando que as duas camadas de contato terão as mesmas estrutura e dinâmica. Sendo assim, é suficiente comparar a camada central com apenas uma camada de contato. Na figura 4.15, comparamos as $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ da camada central e de contato como função de $r_{\parallel}^* = (x^2 + y^2)^{1/2}$, para uma temperatura de $T^* = 0,220$ e densidade $\rho^* = 0,167$ no caso em que $d^* = 5,5$. Pelo formato de cada $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, concluímos que a camada central se comporta como líquido, enquanto que as camadas próximas às paredes apresentam características similares a um amorfo. A função de distribuição radial ($g(r)$) de fases estruturadas apresenta picos não decrescentes e periódicos, enquanto que a $g(r)$ de líquidos possui picos decrescentes. Obviamente este comportamento pode se alterar a medida que a temperatura e a densidade do sistema variarem. No entanto, para as regiões de P_{\parallel}^* e T^* de interesse, na região da TMD, as camadas apresentam estruturas diferentes.

Esta diferença estrutural é pequena para o metano fracamente confinado, modelado por um potencial Lennard-Jones, ou seja, para um sistema com paredes separadas a uma grande distância e com formação de até nove camadas de partículas [104]. Porém, para sistemas mais confinados e dependendo do tipo de interação parede-partículas, esta diferença é bem evidente, podendo ocorrer a solidificação de uma camada, enquanto que a outra permanece líquida [105, 106]. Em nosso sistema, cabe ressaltar que as três camadas acomodam partículas de uma distância de aproximadamente $2,5\sigma_p$, que é a distância entre o centro e o mínimo (ver figura 2.1).

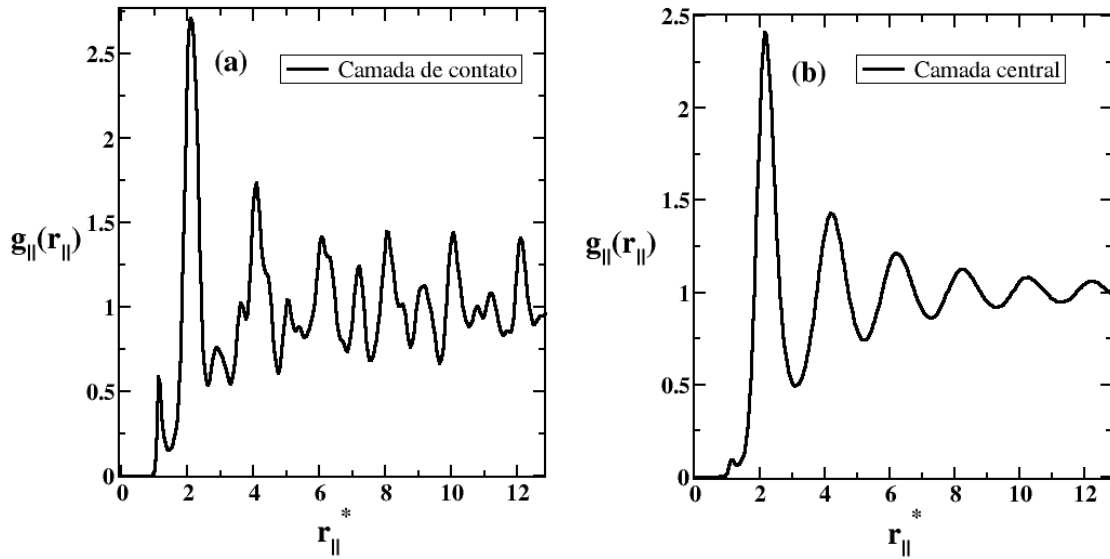


Figura 4.15: Comparação entre a $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ de uma (a) camada de contato e da (b) camada central para densidade $\rho^* = 0,167$ e temperatura $T^* = 0,220$ no caso $d^* = 5,5$.

Para compreender a estruturação em camadas, faz-se o cálculo do parâmetro de ordem translacional t^* em função da densidade do sistema para estas duas regiões, conforme podemos verificar na figura 4.16. O parâmetro é adimensionalizado como definido na equação 3.10.

Para os três casos de separação das paredes, em ambas as camadas, t^* apresentou um comportamento anômalo, o que é caracterizado pelo máximo e mínimo nas figuras. A localização destes extremos difere para cada camada, sendo a região de anomalia para t_{central} mais abrangente que a região de anomalia de t_{contato} . Kumar et al. [70] mostram que há diferença dinâmica entre as camadas, o que é evidenciado pelo deslocamento quadrático médio de cada camada. Neste mesmo trabalho, eles mostram que a $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, tanto para baixas como para altas densidades, se assemelha à $g(r)$ do *bulk* quando calculada para a camada central, que é justamente a camada cuja anomalia é mais aberta.

Outra evidência de que a camada central se assemelha ao *bulk* está relacionada ao número de ligações de hidrogênio que cada molécula de água pode fazer [107]. Para superfícies hidrofóbicas, as moléculas de água na camada central apresentam um número de ligações praticamente igual ao do *bulk*, enquanto que as moléculas próximas às paredes apresentam um número reduzido destas ligações [45]. Neste sentido, o caso do potencial do tipo água difere de um potencial de uma escala, como seria o Lennard-Jones (LJ), por exemplo. Um LJ confinado pode apresentar camadas [104], mas a estrutura da mesma não é anômala, e t^* seria monotonamente crescente com ρ^* .

Como já relatado por Silva et al. [39], a anomalia na densidade está relacionada com a estrutura do sistema, e isto pode ser analisado pela $g_{\parallel}(r_{\parallel})$. A figura 4.17 mostra

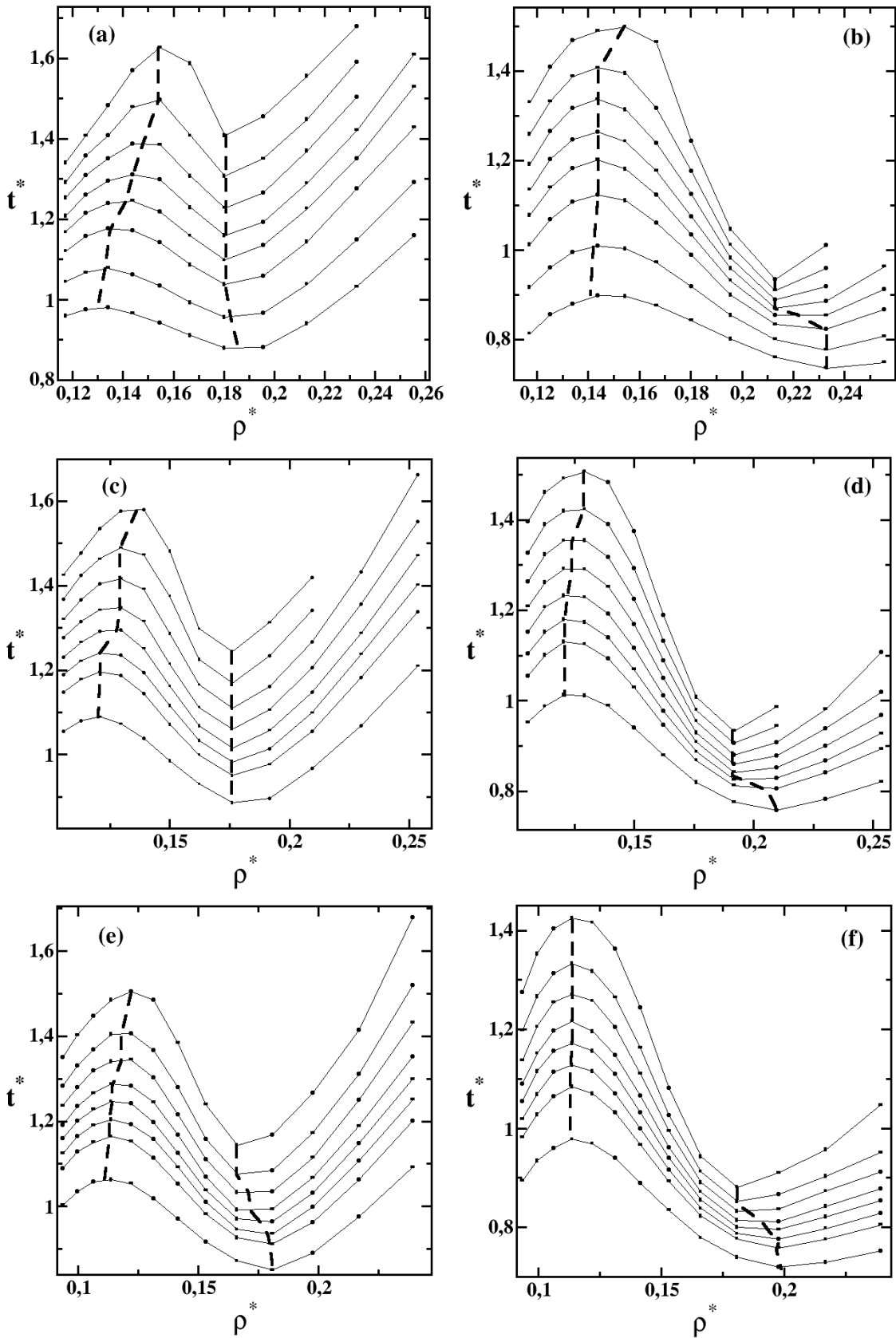


Figura 4.16: Parâmetro de ordem translacional em função da densidade do sistema. As figuras (a), (c) e (e) correspondem a uma camada de contato para $d^* = 5,5, 6,0$ e $6,3$, respectivamente. O mesmo para as figuras (b), (d) e (f), porém para as respectivas camadas centrais. As linhas conectando os pontos (isotérmicas) servem apenas como um guia para os olhos, enquanto que as linhas tracejadas apenas conectam os extremos observados.

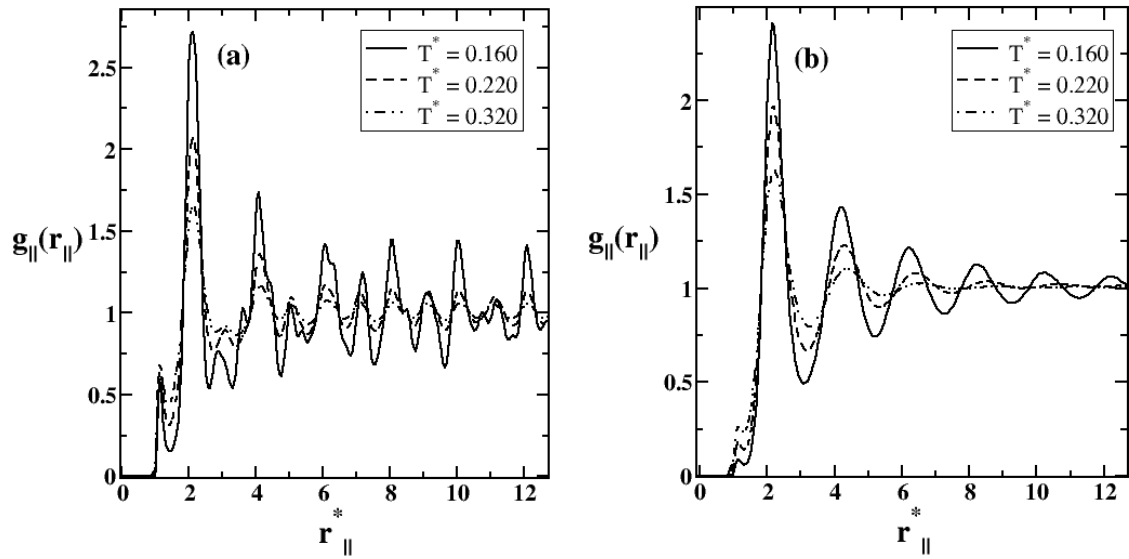


Figura 4.17: Comportamento das $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ na região de anomalia na densidade ($d^* = 5,5$) para (a) uma camada de contato e (b) a camada central. A competição entre as duas escalas de interação é verificada pelo aumento do primeiro pico e a consequente diminuição do segundo, conforme aumentamos a temperatura do sistema.

para $d^* = 5,5$ o comportamento das $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ para ambas as camadas estudadas e uma densidade onde ocorre a TMD ($\rho^* = 0,167$). Verificamos que a medida que aumentamos a temperatura do sistema, o primeiro pico das $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ diminui de tamanho, enquanto que o segundo pico aumenta. Este comportamento na estrutura do sistema é devido à competição existente entre as duas escalas do potencial de interação partícula-partícula (equação 2.1) e é responsável pela presença da anomalia na densidade, característica também observada nas $g(r)$ de outros modelos tipo água para *bulk* [33, 108].

O comportamento do coeficiente de difusão lateral D_{\parallel}^* , definido como indicado na equação 3.8, em função da densidade do sistema pode ser verificado nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20, para $d^* = 5,5, 6,0$ e $6,3$, respectivamente. Para os três casos há uma região de anomalia, também caracterizada pelos extremos na difusão.

Tanto para a difusão quanto para o parâmetro de ordem translacional, estes extremos são mostrados nos diagramas $P_{\parallel}^* - T^*$, das figuras 4.7, 4.8 e 4.9. A mesma hierarquia das anomalias observadas no *bulk* [75, 76] e em modelos como o SPC/E e TIP5P [11, 12, 82] também são observados nestes três casos estudados. As TMD's são localizadas na região mais interna de cada diagrama de fases e são encobertas pelas anomalias na difusão e no parâmetro de ordem translacional, respectivamente. Cabe ressaltar que um potencial de uma escala como o LJ não apresenta as anomalias na difusão observadas nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20.

Santos e Franzese [109] simularam através de Monte Carlo uma monocamada de água confinada por paredes hidrofóbicas lisas separadas a uma distância de 0,5nm. Neste trabalho, eles mostram que a difusão lateral possui um máximo ($D_{\parallel-max}$) e

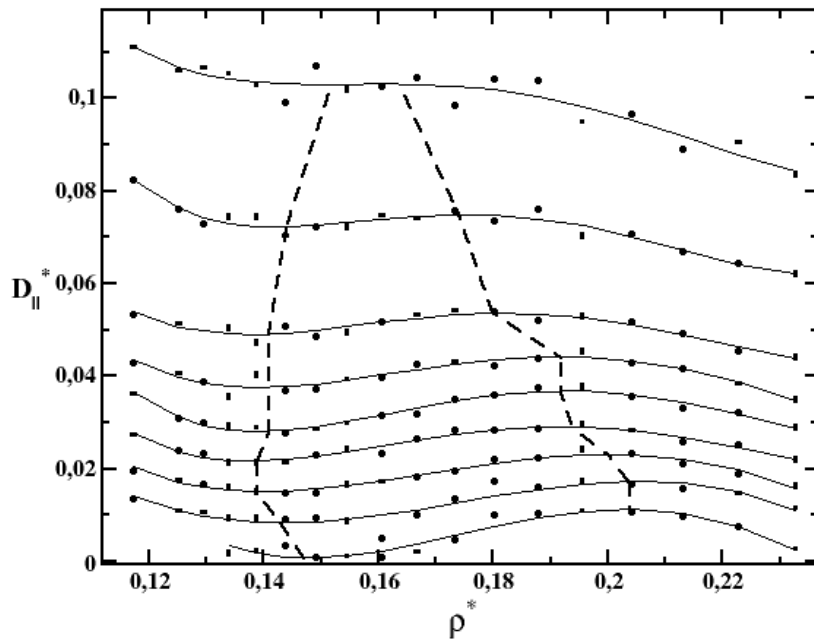


Figura 4.18: Coeficiente de difusão lateral ($D_{||}$) em função da densidade do sistema para $d^* = 5,5$. As linhas contínuas representam um ajuste polinomial para os dados e representam as isotérmicas obtidas, enquanto que as linhas tracejadas apenas conectam os extremos na difusão.

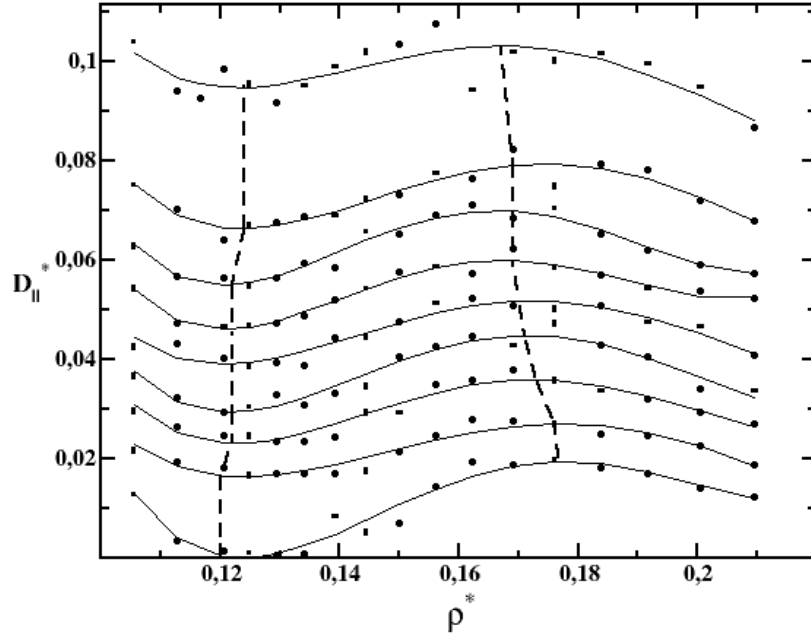


Figura 4.19: Coeficiente de difusão lateral ($D_{||}$) em função da densidade do sistema para $d^* = 6,0$. As linhas contínuas representam um ajuste polinomial para os dados e representam as isotérmicas obtidas, enquanto que as linhas tracejadas apenas conectam os extremos na difusão.

um mínimo ($D_{||-min}$), caracterizando uma região de anomalia. Kumar et al.[70],

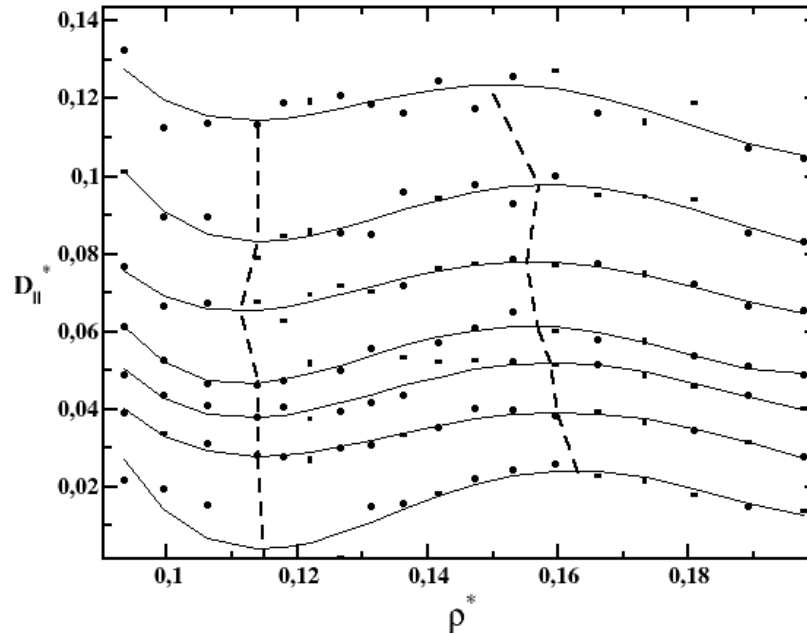


Figura 4.20: Coeficiente de difusão lateral ($D_{||}$) em função da densidade do sistema para $d^* = 6, 3$. As linhas contínuas representam um ajuste polinomial para os dados e representam as isotérmicas obtidas, enquanto que as linhas tracejadas apenas conectam os extremos na difusão.

usando o modelo TIP5P, porém com placas separadas a uma distância de 1,1nm, também mostram um comportamento anômalo para o coeficiente de difusão lateral. Esta anomalia não é observada para o coeficiente de difusão perpendicular às paredes [101], onde apenas o deslocamento das moléculas na direção de confinamento z é considerado.

4.3 Diagrama de fases para 2 camadas

Aqui passamos a analisar o caso estudado que apresenta a estruturação das partículas em duas camadas, correspondente a $d^* = 4, 2$, conforme podemos observar no perfil de densidade transversal da figura 4.21 e na fotografia instantânea do sistema após equilibrado (figura 4.22).

A estruturação das partículas em duas camadas é devido ao forte confinamento das placas, que estão separadas por uma distância de apenas $d^* = 4, 2$. Novamente uma mesma estruturação poderia ser observada em um líquido de uma escala se o mínimo do mesmo fosse em $2, 5\sigma_p$. O sistema não consegue formar três camadas, pois as mesmas não caberiam dentro do sistema confinado.

Da mesma forma que nos casos anteriores, obtivemos o diagrama de fases $P_{||}^* - T^*$, onde apresentamos as anomalias na densidade (TMD), na difusão e no parâmetro de ordem translacional, conforme podemos observar na figura 4.23. Lembremos que aqui a pressão perpendicular às paredes foi calculada através da equação

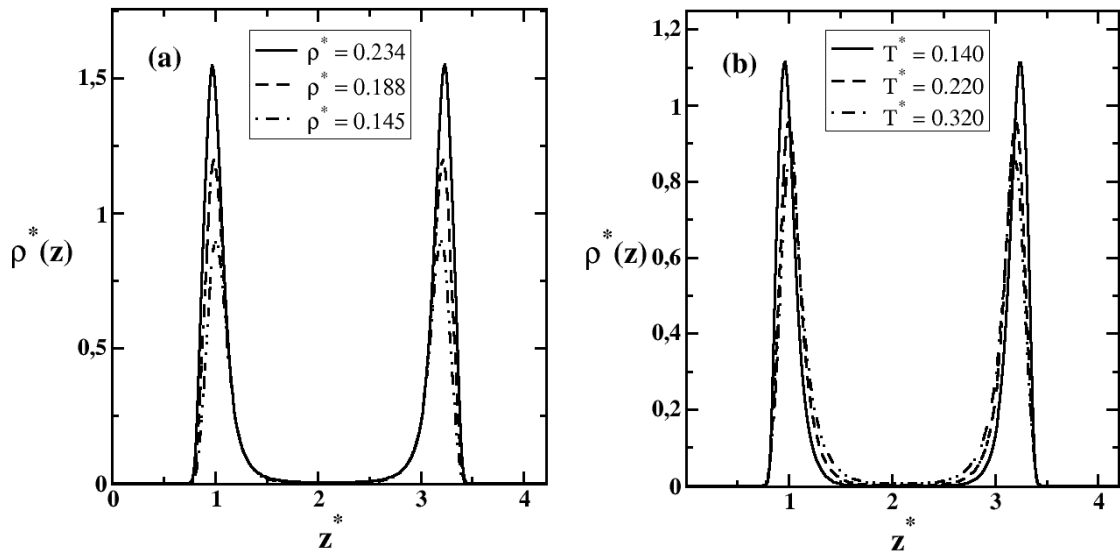


Figura 4.21: Perfis de densidade transversal. Em (a), temperatura fixa de $T^* = 0,220$ e densidades conforme ilustrado, e em (b), densidade fixa de $\rho^* = 0,155$ e temperaturas conforme ilustrado.

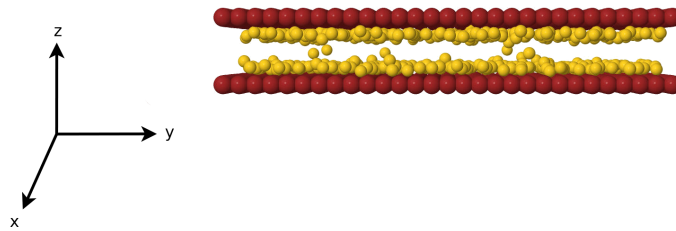


Figura 4.22: Estruturação das partículas em duas camadas de contato quando $d^* = 4,2$.

3.4, onde consideramos a força que as partículas tipo água exercem contra as paredes. Pela figura 4.24, verificamos que esta pressão apresentou um comportamento monotonicamente crescente com a temperatura do sistema. Observamos também que a TMD do sistema confinado, da mesma forma que nos casos anteriores, se deslocou para regiões de temperaturas mais baixas, densidades e pressões mais altas (figura 4.25). O intervalo de densidades da linha de TMD corresponde a $0,137 < \rho^* < 0,170$.

A análise da estrutura e da dinâmica das partículas permite verificar que para baixas temperaturas o sistema apresenta propriedades de um sólido amorfo, enquanto que para temperaturas mais altas, o sistema é fluido. A figura 4.26a mostra o deslocamento quadrático médio e a figura 4.26b as respectivas $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ para uma densidade de $\rho^* = 0,137$ e temperaturas de $T^* = 0,160$, característico de um amorfo, e $T^* = 0,250$, de um fluido. Num sólido amorfo as partículas difundem muito pouco e picos acentuados são observados em sua $g_{\parallel}(r_{\parallel})$.

As anomalias no parâmetro de ordem translacional e na difusão lateral podem ser observados nas figuras 4.27a e 4.27b através dos extremos conectados por linhas

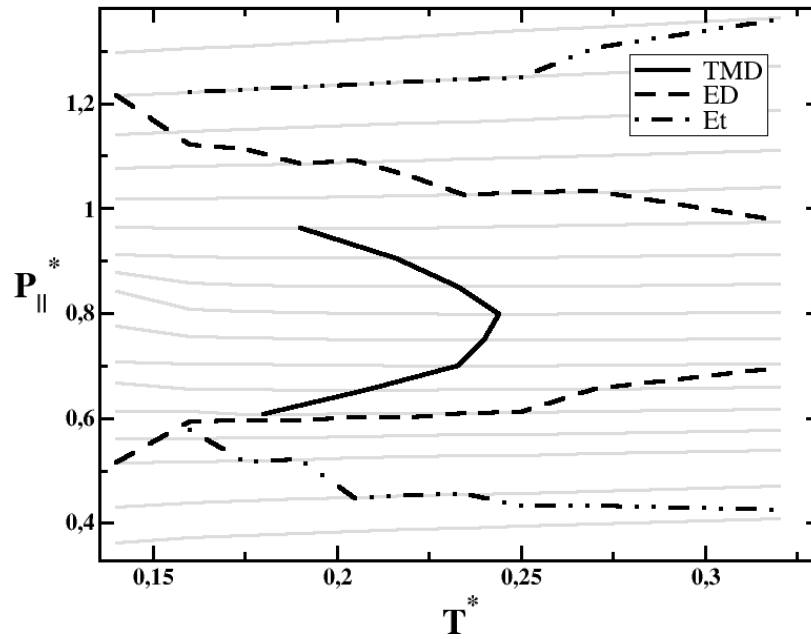


Figura 4.23: Diagramas de fases $P_{\parallel}^* - T^*$ para $d^* = 4, 2$. Além das isócoras, observamos a linha de TMD, os extremos na difusão (ED) e os extremos no parâmetro de ordem translacional de uma camada de contato (Et).

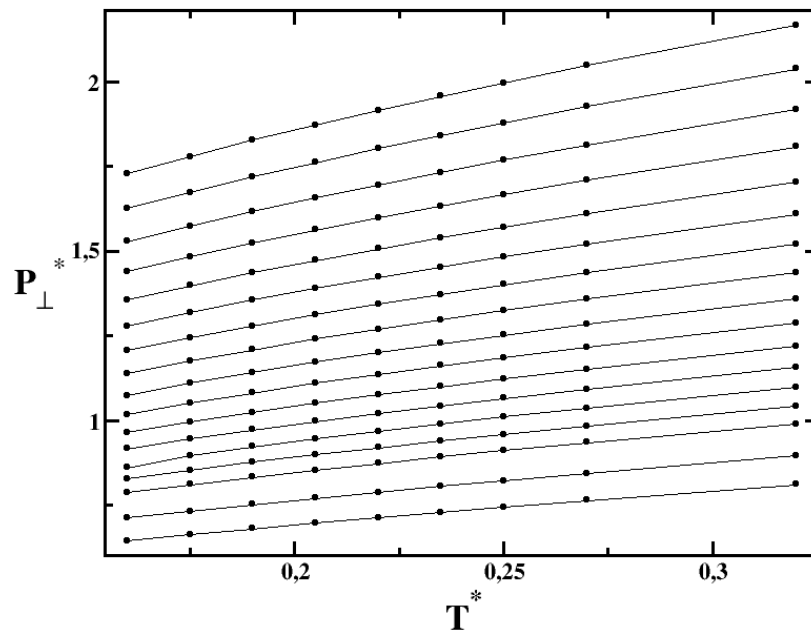


Figura 4.24: Diagramas de fases $P_{\perp}^* - T^*$ para $d^* = 4, 2$. As linhas, que conectam os dados de simulação, representam as isócoras.

tracejadas.

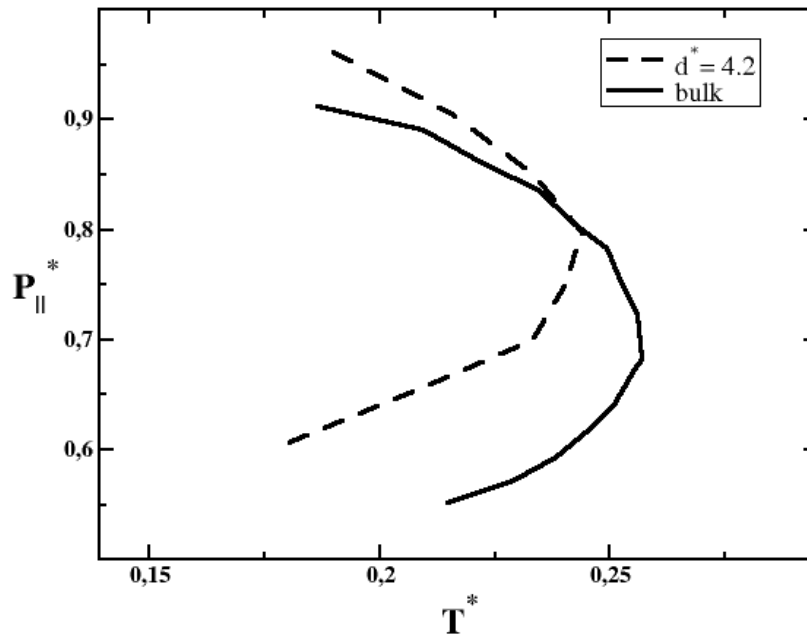


Figura 4.25: Comparação entre as TMD's correspondentes ao sistema confinado a $d^* = 4, 2$ (linha tracejada) e ao *bulk* (linha contínua).

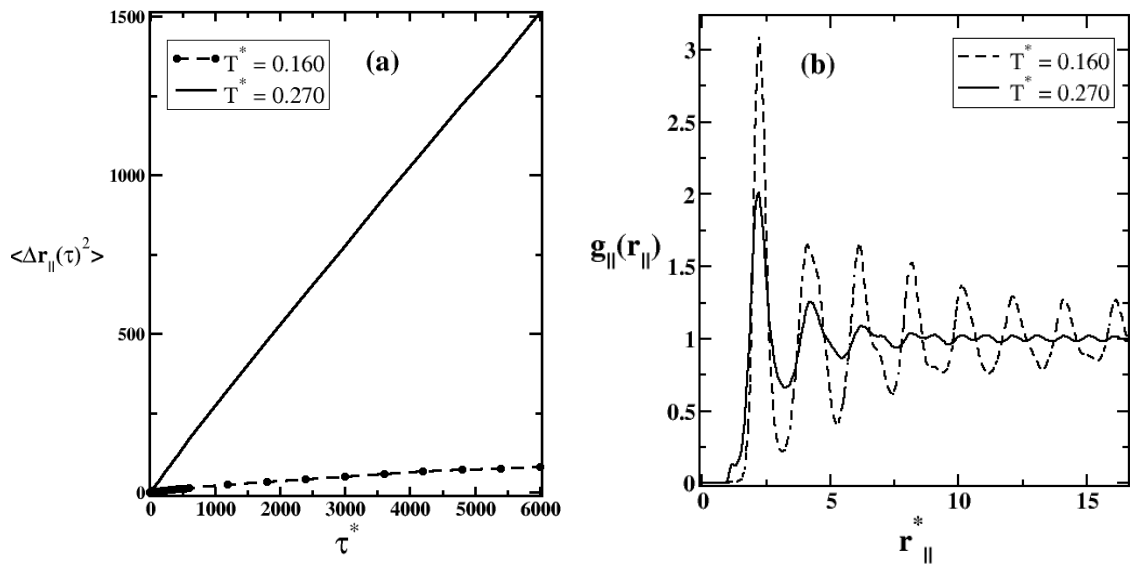


Figura 4.26: Em (a), podemos observar o deslocamento quadrático médio lateral para densidade de $\rho^* = 0, 137$ e temperaturas que caracterizam um sólido amorfo ($T^* = 0, 160$) e um líquido ($T^* = 0, 270$). Em (b), observamos as $g_{||}(r_{||})$ para as mesmas densidade e temperaturas.

Estudos realizados com o modelo TIP5P mostram que a água, quando confinada por duas superfícies hidrofóbicas a uma separação de 0,80nm, se estrutura em duas camadas e apresenta transição de fase sólido-líquido [71]. Zangi e Mark [72] relatam a formação de duas camadas congeladas quando a distância entre as superfícies

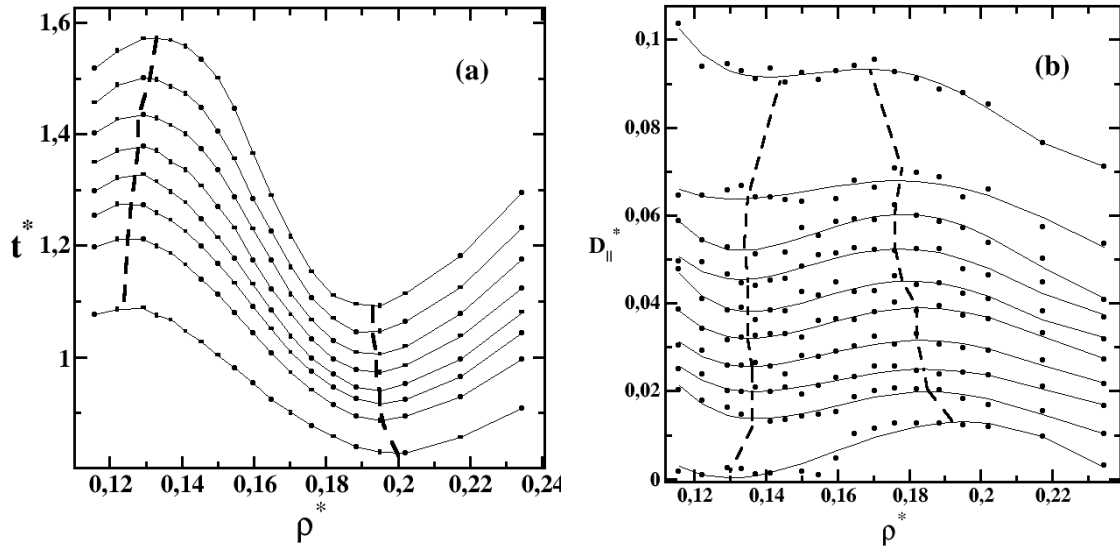


Figura 4.27: Em (a), parâmetro de ordem translacional em função da densidade do sistema. Em (b), coeficiente de difusão lateral em função da densidade do sistema. Em ambas as figuras, as linhas conectando os pontos (obtidos pelas simulações) representam as isotérmicas do sistema.

estiver em torno de 0,65nm. Esta conclusão é possível pela análise do coeficiente de difusão em função da separação das superfícies, onde se observa uma mudança abrupta no comportamento dinâmico do sistema quando $d \sim 0,65$ nm. Nossos resultados indicam que, dependendo da temperatura e da densidade, o sistema apresenta características de um sólido amorfo.

4.4 Mudanças estruturais para $d^* = 4,8$

Este último caso estudado, correspondente a $d^* = 4,8$, mostrou algumas particularidades com relação às anomalias e à estruturação das partículas. Inicialmente vemos na figura 4.28 o diagrama de fases $P_{\parallel}^* - T^*$ (a) e uma comparação da TMD com o *bulk* (b). Primeiramente percebemos que a TMD se desloca para regiões de temperaturas muito baixas e se encontra em um intervalo de densidades correspondentes a $0,153 < \rho^* < 0,222$. Da mesma forma, a anomalia na difusão também foi verificada para baixas temperaturas, como podemos perceber no perfil $D_{\parallel}^* - \rho^*$ da figura 4.29. Apenas as isotérmicas até uma temperatura de $T^* = 0,150$ apresentam anomalia na difusão, abrangendo uma pequena região do diagrama $P_{\parallel}^* - T^*$.

Com relação à estruturação das partículas, observamos um comportamento diferenciado na região onde há a formação da camada central. A figura 4.30 mostra alguns perfis de densidade transversal para uma densidade de $\rho^* = 0,139$, abaixo da região da TMD no diagrama de fases. Observamos que, além das duas camadas de contato que se formarão independente de temperatura e densidade do sistema, uma

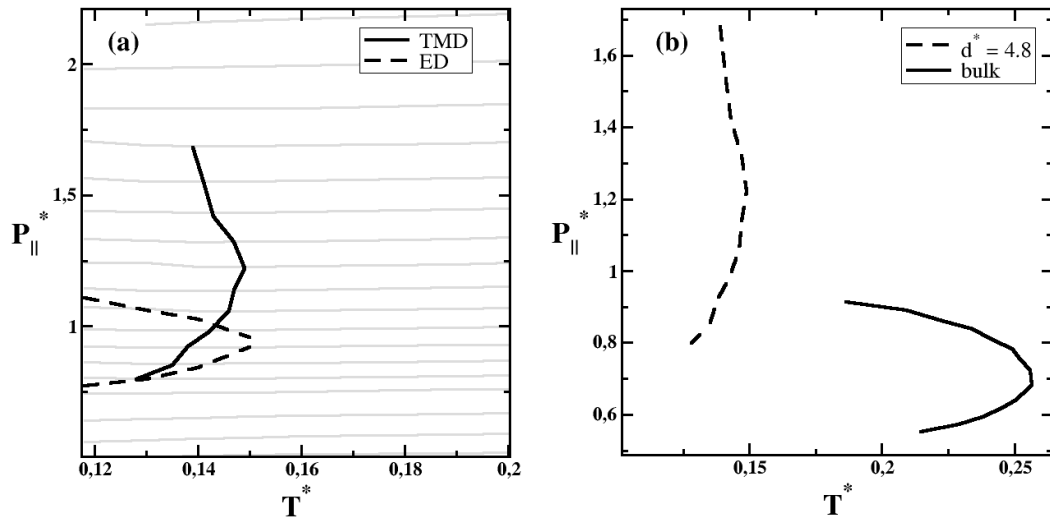


Figura 4.28: Em (a), diagrama de fases $P_{||}^* - T^*$ mostrando a linha de TMD e os extremos observados para a difusão lateral. Em (b), comparação da TMD para $d^* = 4,8$ com a TMD_{bulk} .

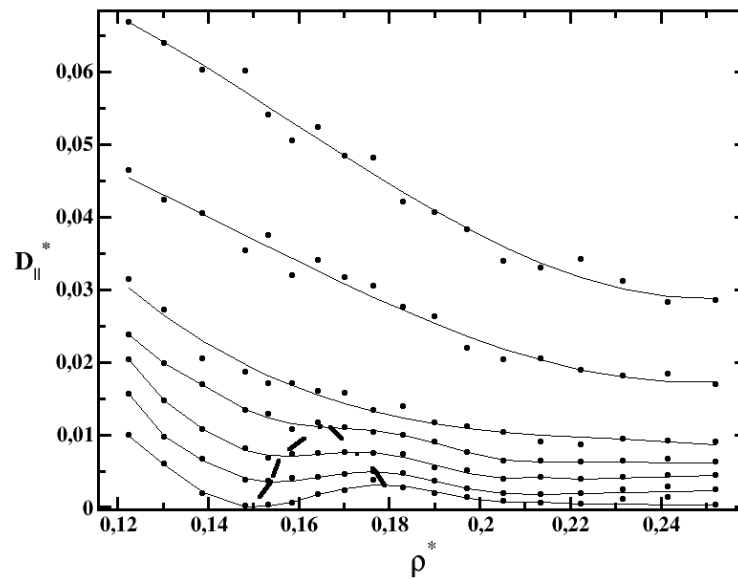


Figura 4.29: Coeficiente de difusão lateral em função da densidade do sistema. As linhas contínuas ajustam os dados de simulação e representam as isotérmicas do sistema. A linha tracejada conecta os extremos observados. A região de anomalia é observada para uma temperatura de até $T^* = 0,150$.

camada central tende a se formar para baixas temperaturas, quando $T^* \leq 0,160$.

Na figura 4.31, mostramos os perfis de densidade transversal correspondentes apenas à camada central. As figuras 4.31a ($T^* = 0,118$) e 4.31b ($T^* = 0,160$) mostram que para temperaturas baixas observa-se uma mudança estrutural da camada central em um intervalo de densidades próximos a $\rho^* = 0,170$. Para $\rho^* < 0,170$, a

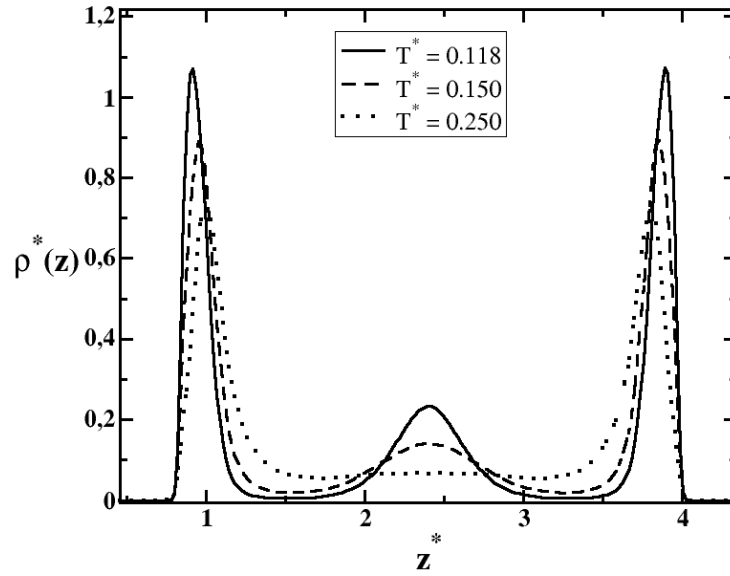


Figura 4.30: Perfis de densidade transversal para $\rho^* = 0,139$. Percebemos que para $T^* = 0,118$, os três máximos de $\rho(z)$ são bem definidos, mas conforme aumentamos a temperatura do sistema, apenas os dois máximos correspondentes às camadas de contato são observados, como podemos observar para $T^* = 0,250$.

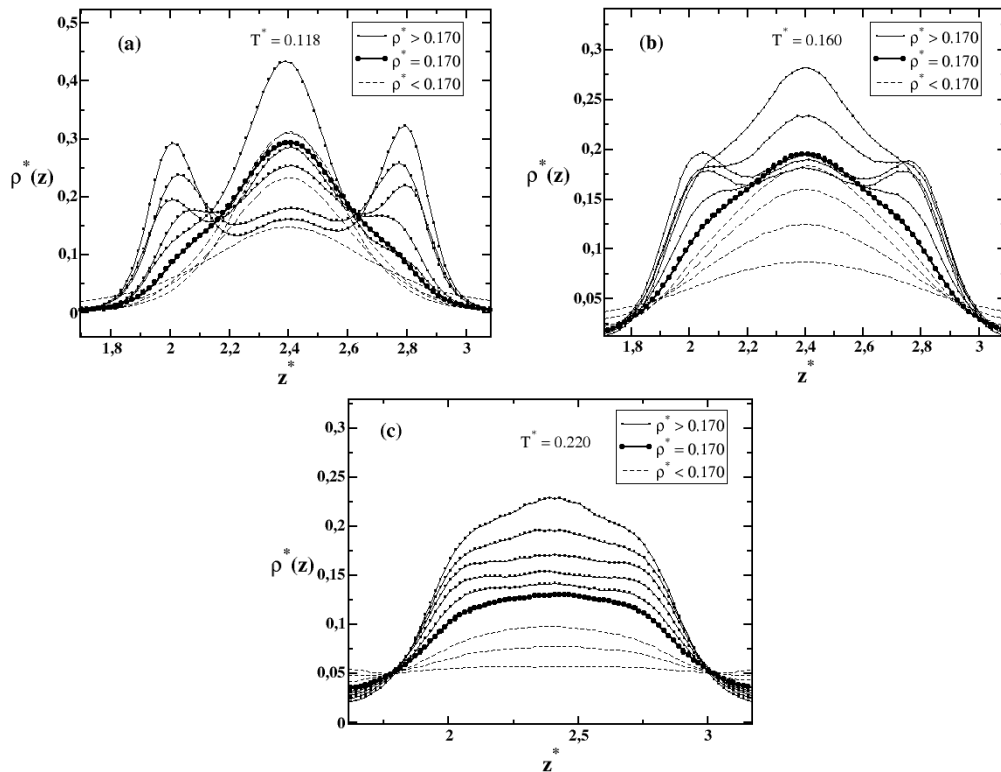


Figura 4.31: Perfis de densidade transversal da camada central para várias densidades e temperaturas (a) $T^* = 0,118$, (b) $T^* = 0,160$ e (c) $T^* = 0,220$.

camada central possui apenas um máximo mas, para densidades maiores, o máximo observado se divide em três, caracterizando o que podemos chamar de subcamadas. Este comportamento não é observado para temperaturas maiores, por exemplo para $T^* = 0,220$, como mostra a figura 4.31c.

Como podemos observar na figura 2.1, o potencial de interação interpartícula apresenta uma escala em $r^* \approx 1$ e outra em $r^* \approx 2,5$. Para uma densidade fixa, se a temperatura for alta, as partículas terão energia suficiente para permanecer na primeira escala, porém para temperaturas baixas, haverá uma tendência maior das partículas permanecerem na segunda escala, uma vez que sua energia é baixa. Como a separação entre as placas é de 4,8, então a formação de camadas dependerá fortemente da temperatura e densidade do sistema. Na região do diagrama de fases que apresenta comportamentos anômalos, como na densidade e difusão, devido a existência de duas escalas e uma separação de placas intermediária ($d^* = 4,8$), o sistema apresenta este comportamento de subcamadas.

A figura 4.32a ilustra o diagrama de fases $P_{\parallel}^* - \rho^*$, cuja pressão paralela tem um comportamento monotônico com a temperatura. Porém, quando analisamos o diagrama de fases $P_{\perp}^* - \rho^*$ na figura 4.32b, verificamos que a pressão perpendicular às paredes capturam esta mudança estrutural comentada anteriormente. Na região correspondente à densidade de $\rho^* = 0,170$, percebemos que existe uma mudança na curvatura das isotérmicas para $T^* \leq 0,160$. Também observamos na figura 4.32c que as isócoras do diagrama $P_{\perp}^* - T^*$ apresentam mínimos, comportamento diferente do que vinha sendo observado até agora, onde P_{\perp}^* apresentou um comportamento monotonamente crescente com T^* . Sendo assim, para o presente caso estudado, concluímos que a pressão perpendicular às paredes dá informações a respeito da mudança estrutural das partículas que formam a camada central.

Kumar et al. [70] estudaram o modelo TIP5P confinado por paredes lisas e hidrofóbicas e obtiveram resultados parecidos. Para algumas densidades e temperaturas específicas, eles observaram uma mudança similar na estrutura da camada central, que apresentou uma divisão em até duas subcamadas bem definidas. Esta mudança estrutural está relacionada com as anomalias na água, uma vez que as densidades e temperaturas correspondentes são similares.

Outro caso similar a este foi estudado por Giovambattista et al. [89], em que eles analisaram sistemas a $T = 300K$ para diferentes separações de placas rugosas e hidrofóbicas. Conseguiram observar uma transição bem definida de fases, de duas para três camadas de partículas, que foi evidenciada pelo diagrama de fases $P_{\parallel}^* - \rho^*$. Neste caso, P_{\parallel} apresentou um região de instabilidade, característico de uma transição de fases. Para placas hidrofóbicas lisas separadas a 0,8nm e usando o modelo SPC/E, Lombardo et al. [110] também encontraram uma transição de duas para três camadas de água.

Mudanças abruptas no coeficiente de difusão em função da separação das paredes são encontradas em sistemas com transições de 6 para 5, 5 para 4 e 4 para 3 camadas de água [67], sugerindo um comportamento dinâmico diferenciado para sistemas com transição de camadas.

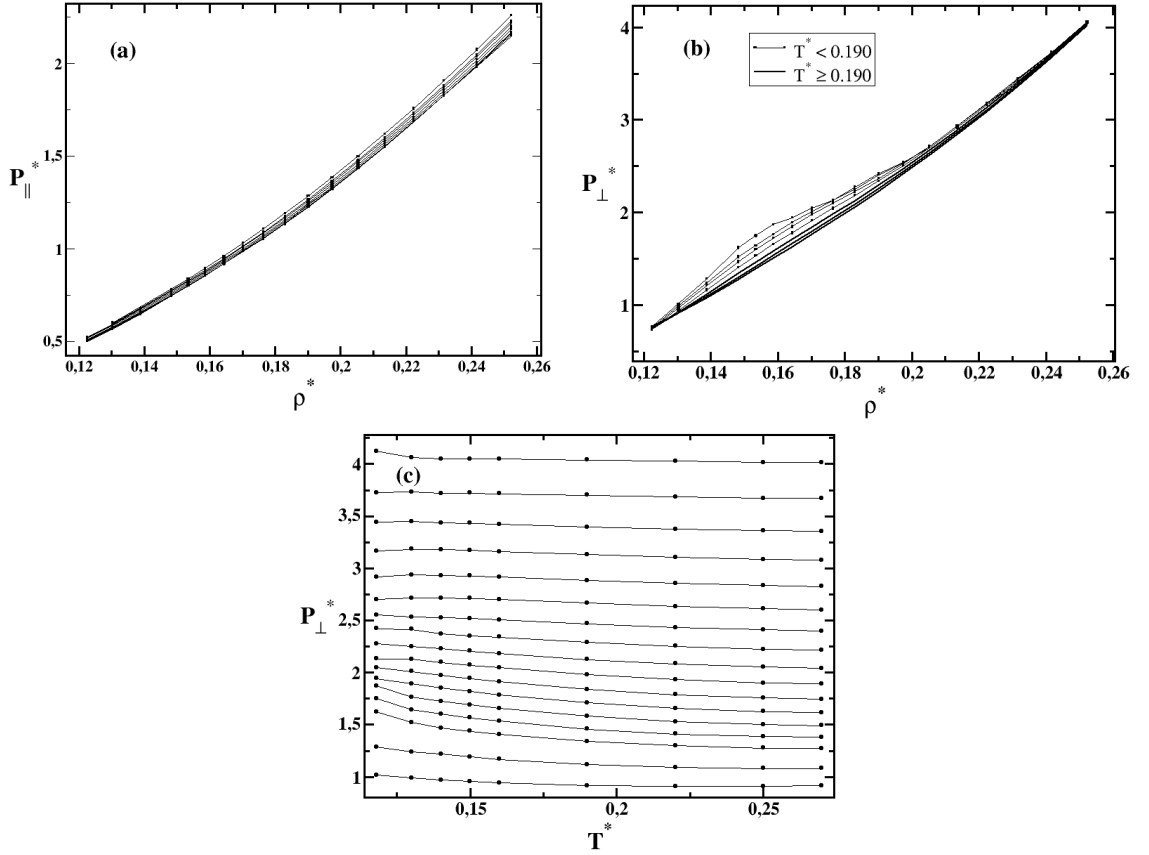


Figura 4.32: Diagrama de fases (a) $P_{\parallel}^* - \rho^*$, (b) $P_{\perp}^* - \rho^*$ e (c) $P_{\perp}^* - T^*$ para $d = 4, 8$.

A mudança estrutural que encontramos em nosso sistema é evidenciada pelo de comportamento da pressão perpendicular, mostrado nos diagramas de fases das figuras 4.32b e 4.32c.

4.5 Resumo

Neste capítulo, relatamos os resultados obtidos com a análise do efeito do confinamento sob a estrutura e a localização no diagrama de fases $P_{\parallel}^* - T^*$ das anomalias na densidade, difusão e estrutura. As nossas conclusões estão em um artigo em preparação.

Capítulo 5

Conclusão

Nessa dissertação estudamos o comportamento de um fluido modelado por um potencial efetivo, esfericamente simétrico e de duas escalas. O sistema foi confinado por paredes com estrutura composta por esferas numa rede quadrada. O confinamento do sistema por paredes provoca a estruturação das partículas em camadas, fazendo com que cada sistema apresente um comportamento diferenciado dos demais. Quando a separação entre as paredes for $d^* \geq 5,0$, ocorrerá a formação de três camadas ou mais de partículas. Haverá a formação de uma camada próxima a cada parede, que chamamos de camadas de contato, além das demais camadas, chamadas de centrais. Para separações correspondentes a $d^* < 4,8$, somente camadas de contato se formarão, enquanto que para $d^* = 4,8$, mudanças estruturais são observadas para a camada central. Em função disso, estudamos as propriedades estruturais do sistema distintamente para estes dois tipos de camadas, central e de contato.

O número de camadas formadas está diretamente relacionada ao mínimo do potencial de interação, portanto a presença de camadas não é prerrogativa de um potencial de duas escalas. A forma como estas camadas irão se estruturar entre as paredes e a presença do comportamento anômalo ao longo das camadas, no entanto, o é.

O primeiro conjunto de sistemas estudados corresponde a $d^* = 10$ e $d^* = 133$. Para $d^* = 10$ houve a formação de cinco camadas de partículas, sendo duas delas de contato (uma em cada parede) e mais três camadas centrais. Neste caso, ainda observamos a TMD deslocada com relação a TMD_{bulk} . Porém, observamos que a separação correspondente a $d^* = 133$ apresentou uma boa correspondência com os resultados do *bulk*, tanto no que diz respeito à localização da TMD quanto às próprias isócoras do sistema. Isto mostra que a convergência acontece, porém de forma lenta.

Os sistemas confinados de maior interesse correspondem à formação de no máximo três camadas de partículas, pois nestes casos a influência das paredes é maior e as mudanças observadas são mais intensas. A formação de três camadas de partículas foi observada nos sistemas correspondentes a $d^* = 5,5, 6,0$ e $6,3$. Nestes casos, as linhas de TMD apresentaram um comportamento monotônico com relação à temperatura, pressão e densidade. Quanto mais confinado o sistema (menor valor de d)

maior é o deslocamento da TMD com relação a TMD_{bulk} para temperaturas menores, pressões e densidades maiores. As anomalias na difusão e no parâmetro de ordem translacional acompanham os deslocamentos das respectivas TMD's.

A estruturação das partículas em apenas duas camadas de contato foi estudado para $d^* = 4.2$. Da mesma forma que os demais, este caso apresentou um deslocamento da TMD para regiões de temperatura mais baixa, pressões e densidades mais altas. Este sistema, devido ao forte confinamento das paredes, apresenta maior facilidade na solidificação das camadas de contato comparado aos casos com formação de três camadas.

Um caso particular estudado foi para $d^* = 4,8$. Trata-se de um sistema que apresenta mudanças estruturais na camada central. O sistema apresenta a formação de duas ou três camadas de partículas, dependendo da densidade e da temperatura do sistema. Quando há a formação de três camadas, observamos que para baixas temperaturas a camada central se divide em três subcamadas para densidades menores que $\rho^* = 0,170$. Esta característica é detectada pelo diagrama $P_{\perp}^* - T^*$, cuja pressão perpendicular apresenta mínimos bem acentuados, e pelo diagrama $P_{\perp}^* - \rho^*$, cujo mudança de comportamento num intervalo de densidades próximo a $\rho^* = 0,170$ é similar ao de uma transição de fases. Além das peculiaridades observadas na estrutura, este sistema apresentou uma TMD e anomalias na difusão lateral localizadas apenas para temperaturas muito baixas. A hierarquia nas anomalias não é observada, uma vez que a região de anomalia na difusão é menor que a região de anomalia na densidade.

De uma forma geral, todos os nossos sistemas apresentaram TMD's deslocadas para temperaturas mais baixas e densidades mais altas, mas com relação à pressão, o caso $d^* = 6,3$ apresentou valores similares ao *bulk* e os demais, valores maiores. Kumar et al. [70], usando o modelo TIP5P e paredes hidrofóbicas lisas, encontraram uma TMD deslocada para temperaturas mais baixas e o mesmo intervalo de pressões observadas no *bulk*.

Nesse trabalho, eles também observaram mudanças estruturais na camada central, enquanto que Giovambattista et al. [74], usando o modelo SPC/E e paredes hidrofóbicas rugosas, detectaram uma transição de fase de duas para três camadas de moléculas entre as paredes. Além disso, confinamentos hidrofóbicos por matrizes porosas apontam deslocamento da TMD para regiões de temperaturas menores, pressões e densidades maiores [63], similar ao que observamos na maioria de nossos sistemas.

Apêndice A

Modelos clássicos de água não confinada

Vários modelos de água podem ser encontrados na literatura, porém faremos um breve resumo apenas dos modelos SPC/E [111] e TIP5P [112]. A geometria de cada modelo está esquematizada na figura A.2 [6]. O modelo SPC/E é caracterizado por três sítios de cargas: uma positiva q_2 , que representa o oxigênio, e outras duas negativas q_1 , que representam os hidrogênios. Enquanto isso, o modelo TIP5P é caracterizado por 5 sítios, sendo apenas 4 deles carregados (duas cargas positivas e duas negativas, de mesmo módulo) e o oxigênio, não carregado. Em cada modelo, os átomos de oxigênio interagem entre si através de um potencial Lennard-Jones (LJ), enquanto que os sítios carregados interagem entre si via potencial de Coulomb.

A energia de interação entre uma molécula a e outra b é dada pela equação A.1

$$E_{a,b} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} - 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{oo}^{12}} \right) - \left(\frac{\sigma}{r_{oo}^6} \right) \right], \quad (\text{A.1})$$

cujos parâmetros para cada modelo são mostrados na tabela A.1. A figura A.2 mostra os potenciais de interação LJ para cada modelo.

| Modelo | $\sigma(\text{Å})$ | $\epsilon(kJmol^{-1})$ | $l_1(\text{Å})$ | $l_2(\text{Å})$ | $q_1(e)$ | $q_2(e)$ |
|--------|--------------------|------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|
| SPC/E | 3,166 | 0,6500 | 1 | — | +0,4238 | -0,8476 |
| TIP5P | 3,120 | 0,6694 | 0,9572 | 0,70 | +0,2410 | -0,2410 |

Tabela A.1: Parâmetros dos modelos de água SPC/E e TIP5P.

O modelo SPC/E (*Extended Simple Point Charge* model) é uma reparametrização do modelo SPC, com modificação na carga do átomo de oxigênio. O modelo SPC foi originalmente derivado de séries de simulações de dinâmica molecular, com densidade e energia de vaporização experimentais. Este modelo, levando-se em conta medidas experimentais da $g(r)$ e difusão por exemplo, é mais preciso que o modelo SPC.

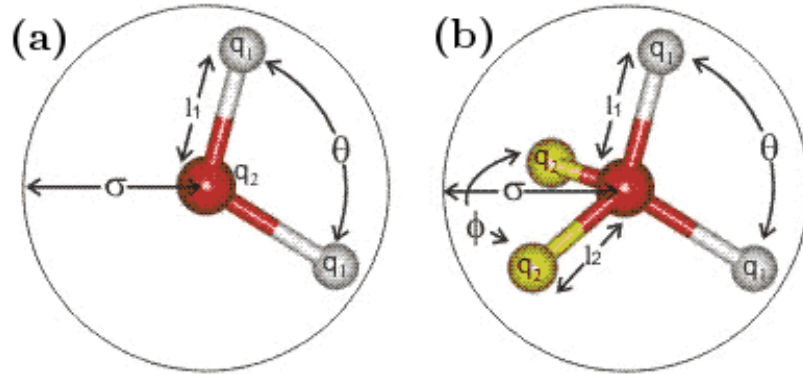


Figura A.1: Geometria dos modelos de água (a) SPC/E e (b) TIP5P [6]. Para o modelo SPC/E, $\theta = 109,47^\circ$, enquanto que para o TIP5P, $\theta = 104,52^\circ$ e $\phi = 109,47^\circ$. Como ilustrado, σ representa um raio médio da molécula de água em cada modelo.

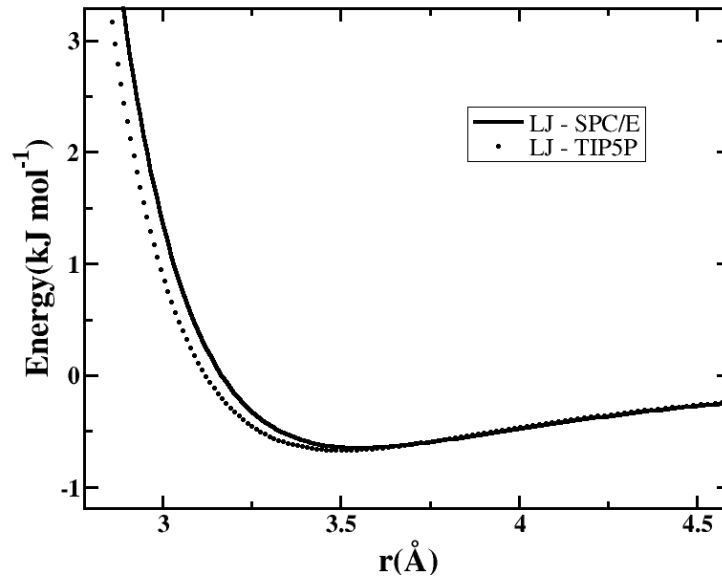


Figura A.2: Diferença entre os potenciais LJ do modelo SPC/E e TIP5P.

A figura A.3 mostra um diagrama de fases pressão versus temperatura com dados (a) experimentais [10] e (b) de simulação usando o modelo SPC/E [11]. Estes diagramas mostram duas anomalias da água: anomalia na densidade (TMD) e anomalia na difusão. Os dados de simulação incluem uma região de pressões negativas, inacessíveis experimentalmente. Mesmo apresentando bons resultados na reprodução das propriedades da água, este modelo subestima os valores de temperatura.

O modelo TIP5P apresenta muitas características observadas experimentalmente na água, como a anomalia na densidade observada a 1atm em 4°C [112]. Além disso, ambos os modelos mostram a existência de um segundo ponto crítico, relacionado com a hipotética transição líquido-líquido. As figuras A.4a e b mostram a hierarquia das anomalias da água observadas no modelo TIP5P e SPC/E, respectivamente.

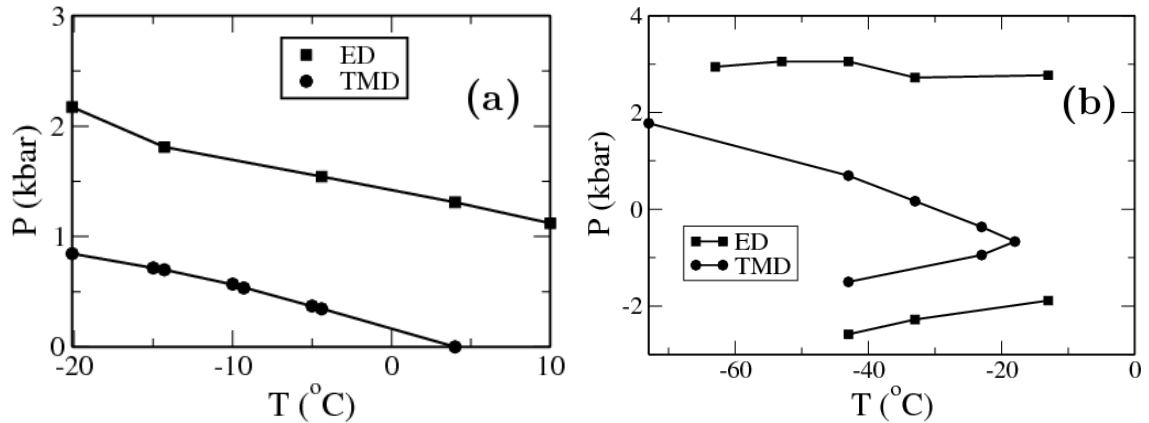


Figura A.3: Em (a), dados experimentais mostrando a linha de TMD e o máximo na difusão [10]. A TMD não é reentrante porque pressões negativas não podem ser obtidas experimentalmente. Em (b), diagrama pressão-temperatura para o modelo SPC/E adaptado de Netz et al. [11]. Os extremos na difusão englobam a linha de TMD.

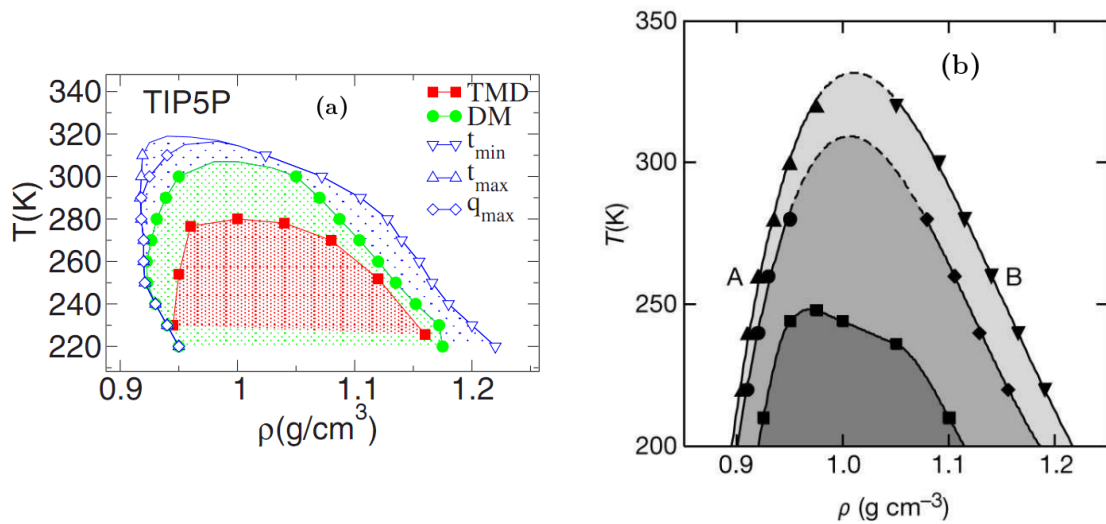


Figura A.4: Hierarquia das anomalias na densidade, na difusão e na estrutura observadas em modelos de água (a) TIP5P [82] e (b) SPC/E [11, 12].

O alto custo computacional destes modelos tem incentivado a pesquisa de potenciais efetivos para modelar sistemas tipo-água. A hierarquia de anomalias presente na água, por exemplo, também é observada por potenciais efetivos de duas escalas [33, 39, 75].

Apêndice B

Simulação de dinâmica molecular

O método de dinâmica molecular é uma ferramenta computacional útil no estudo de sistemas clássicos de muitos corpos. Basicamente, consiste na solução numérica das equações de Newton para o conjunto de N partículas (ou moléculas). Dado um potencial de interação entre as partículas $U(r_{ij})$, a força que a partícula i exercerá sobre a partícula j é dada por

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla U(\mathbf{r}_{ij}). \quad (\text{B.1})$$

O fluxograma da figura B.1 mostra de maneira esquemática as etapas de uma simulação de dinâmica molecular.

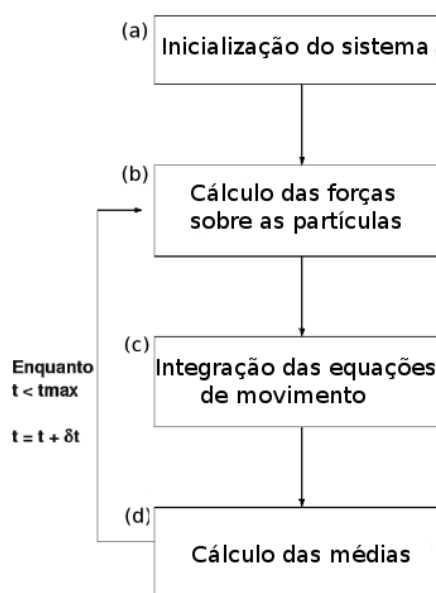


Figura B.1: Fluxograma esquematizando os procedimentos de dinâmica molecular.

O primeiro passo da simulação é a inicialização do sistema (etapa (a) do fluxograma). O sistema é inicializado a partir de posições e velocidades iniciais impostas às partículas. Em geral, costuma-se arranjar as partículas numa configuração sólida com velocidades iniciais aleatórias. Mas dependendo do problema a ser estudado, a configuração inicial pode ser caracterizada por um líquido com velocidades iniciais pré-definidas para cada partícula.

Na etapa (b), calculamos as forças de interação entre cada partícula, conforme a equação B.1. A etapa (c), que consiste na integração das equações de movimento, será tratada na próxima seção, sendo finalizada pela etapa (d), com o cálculo das propriedades de interesse do sistema, após passado o tempo de simulação, t_{max} . Conforme veremos adiante, as médias só podem ser calculadas depois de evoluir o sistema até atingir o seu estado de equilíbrio, quando a energia total do sistema flutua em torno de um valor médio constante.

Um problema real consideraria um número de partículas da ordem de 10^{24} , porém em simulação computacional este número pode ser da ordem de 10^3 . A fim de simular sistemas infinitos e para evitar os efeitos de borda devido à caixa de simulação, utiliza-se condições periódicas de contorno nas direções de interesse. A idéia basicamente consiste na construção de um número infinito de réplicas no espaço. Em geral, este tipo de sistema é simulado em geometrias cúbicas devido à facilidade de implementação do problema.

B.1 Integração das Equações de Movimento

O desvolvimento do sistema através da integração das equações de movimento é feito através de algoritmos específicos. Um dos mais usados é o algoritmo de Verlet [113, 114], que consiste em expandir as posições $\mathbf{r}(t)$ das partículas em séries de Taylor para um tempo futuro, $t + \delta t$, e para um tempo passado, $t - \delta t$,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \\ \mathbf{r}(t - \delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4), \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

que somadas produzirão a forma básica do algoritmo de Verlet,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2\mathbf{a}(t). \quad (\text{B.3})$$

com um erro da ordem de δt^4 .

As velocidades das partículas podem ser determinadas através da relação

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}, \quad (\text{B.4})$$

com erro da ordem de δt^2 .

Com o intuito de minimizar o erro, outros algoritmos foram desenvolvidos, como o *velocity Verlet* [115] (usado em nossas simulações), que consiste numa modificação do algoritmo original. Suas equações são

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2, \quad (\text{B.5})$$

e

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)}{2}\delta t. \quad (\text{B.6})$$

Este método minimiza os erros, uma vez que as velocidades, posições e aceleração são calculadas para o mesmo tempo t .

B.2 Ensemble Canônico

Problemas tratados no *ensemble* Canônico ou NVT mantêm constantes a temperatura T , o número N de partículas e o volume V do sistema. Neste caso, a energia cinética é relacionada com a temperatura do sistema através da equação

$$3k_B T = m \langle v_j^2 \rangle, \quad (\text{B.7})$$

onde m é a massa da partícula e v_j é a j -ésima componente da velocidade. Então, para manter fixa a temperatura, reescalamos as velocidades das partículas utilizando termostatos. Encontramos na literatura vários tipos de termostato, como a Dinâmica de Langevin [94] e o termostato de Andersen [93, 116], porém em nosso trabalho usamos o termostato de Nosé-Hoover [78, 117], que tratamos a seguir.

B.2.1 Termostato de Nosé-Hoover

Este termostato consiste em introduzir uma coordenada adicional q , como se o banho térmico fosse uma parte integrante do sistema. Então,

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \tilde{q}^2 \dot{\tilde{r}}^2 - U(\tilde{r}) + \frac{1}{2} Q \dot{q}^2 - Lk_B T_0 \ln \tilde{q} \quad (\text{B.8})$$

passa a ser a nova Lagrangiana do sistema, onde L é o grau de liberdade do sistema e $Q > 0$ é um parâmetro de acoplamento ou "massa" efetiva associada a q .

Uma vez que em ambos os sistemas as coordenadas atômicas são idênticas, podemos dizer que

$$\tilde{r} = r, \quad \dot{\tilde{r}} = \tilde{q}^{-1} \dot{r}, \quad \tilde{q} = q, \quad \dot{\tilde{q}} = q^{-1} \dot{q}, \quad (\text{B.9})$$

onde r é a posição da partícula no sistema real.

A nova variável \tilde{q} serve como um parâmetro de escala temporal, ou seja,

$$d\tilde{t} = \tilde{q} dt. \quad (\text{B.10})$$

A energia potencial é escolhida de tal forma que garanta que o algoritmo produza uma simulação no ensemble canônico a temperatura T_0 . Isto leva às equações de movimento de Nosé

$$\tilde{q}^2 m_i \tilde{a}_i = \tilde{F}_i - 2\tilde{q} \dot{\tilde{q}} \dot{\tilde{r}}_i \quad (\text{B.11})$$

$$\ddot{\tilde{q}} = \frac{1}{Q\tilde{q}} \left[\sum_{i=1}^N m_i \tilde{q}^2 \dot{\tilde{r}}_i^2 - Lk_B T_0 \right] \quad (\text{B.12})$$

onde a_i é a aceleração da partícula.

Podemos reformular estas equações, conforme demonstrado por Nosé e Hoover, em termos das variáveis do sistema real,

$$m_i \tilde{a}_i = \tilde{F}_i - \frac{\dot{q} r_i}{q}, \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{\dot{q}}{q} = \frac{-k_B L}{Q} T(t) \left[\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right], \quad (\text{B.14})$$

onde $T(t)$ é a temperatura instantânea no tempo t .

As equações de movimento de Nosé são suaves, determinísticas e reversíveis no tempo. Entretanto, como a evolução temporal de \tilde{s} é descrita por uma equação de segunda ordem, o calor pode sair ou entrar no sistema de modo oscilante, levando a pequenas e quase periódicas flutuações de temperatura. A energia do sistema real não é constante e apresenta flutuações devido a transferência de calor entre o banho térmico e o sistema real.

Para obtermos uma configuração de equilíbrio, é necessário evoluir o sistema durante um certo intervalo de tempo até que sua energia total flutue em torno de um valor constante. As médias termodinâmicas só podem ser calculadas depois de equilibrado o sistema. Usam-se amostras descorrelacionadas para a obtenção destas médias, sendo necessária a evolução do sistema num tempo razoavelmente grande, para garantir a qualidade dos resultados da simulação.

Finalizando esta discussão sobre dinâmica molecular, vale lembrar que outros *ensembles* podem ser úteis. O *ensemble* NPT ou isotérmico-isobárico mantém fixos o

número de partículas, a pressão e a temperatura do sistema. Em simulação computacional, a forma de se manter fixa a pressão é através da variação do volume do sistema. Alguns métodos variam o tamanho do sistema [79, 116] ou a forma de caixa de simulação [118, 119], enquanto que outros, mais recomendados para sistemas confinados, usam a idéia de paredes flutuantes (pistões) [120, 121]. Dependendo do problema a ser estudado e considerando que muitos experimentos são realizados a temperatura e pressão constantes, o *ensemble* NPT pode se mostrar mais vantajoso.

Referências Bibliográficas

- [1] FRANZESE, G.; BIANCO, V.; ISKROV, S. Water at interface with proteins. *Food Biophys.*, v. 6, p. 186–198, 2011.
- [2] CHEN, S.; LIU, L.; FRATINI, E.; BAGLIONI, P.; FARAONE, A.; MAMONTOV, E. Observation of fragile-to-strong dynamic crossover in protein hydration water. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 9012–9016, 2006. [1](#), [8](#), [9](#)
- [3] KUMAR, P.; YAN, Z.; XU, L.; MAZZA, M. G.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S.-H.; SASTRY, S.; STANLEY, H. E. Glass transition in biomolecules and the liquid-liquid critical point of water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, p. 177802, 2006.
- [4] D. CORRADINI, P. G.; ROVERE, M. Thermodynamics of supercooled water in solutions. *J. Phys.: Conf. Ser.*, v. 177, p. 012003, 2009.
- [5] D. CORRADINI, P. G.; ROVERE, M. Structure and thermodynamics of supercooled aqueous solutions: ionic solutes compared with water in a hydrophobic environment. *J. Mol. Liq.*, v. 159, p. 18–23, 2011.
- [6] CHAPLIN, M. Water: structure and science, 2011. Disponível em <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>. Acessado online em 11 de agosto de 2011. [3](#), [5](#), [6](#)
- [7] WALLER, R. *Essays of naturals experiments*. [4](#)
- [8] KELL, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0.deg. to 150.deg.. correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *J. Chem. Eng. Data*, v. 20, p. 97–105, 1975. [4](#)
- [9] ANGELL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20°C . *J. Chem. Phys.*, v. 465, p. 3063, 1976. [4](#)
- [10] SPEEDY, R. J.; ANGELL, C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C . *J. Chem. Phys.*, v. 65, p. 851, 1976. [5](#), [15](#), [16](#)

- [11] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. Static and dynamic properties of stretched water. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 344, 2001. [4](#), [15](#), [16](#)
- [12] ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, London, v. 109, p. 318, 2001. [4](#), [5](#), [15](#), [16](#), [18](#)
- [13] SHELL, M. S.; DEBENEDETTI, P. G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Molecular structural order and anomalies in liquid silica. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 011202, 2002. [15](#), [23](#)
- [14] OLIVEIRA, A. B. *Anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais em modelos contínuos de duas escalas para a água*. 2008. Tese (Doutorado em Física) - Realizada sobre a orientação de M. Barbosa — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2008.
- [15] BANERJEE, D.; BHATA, S. N.; BHATA, S. V.; LEPORINI, D. ESR evidence for two coexisting liquid phases in deeply supercooled bulk water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 106, p. 11448–11453, 2009. [5](#)
- [16] CHEN, S.; MALLAMACE, F.; MOU, C.; BROCCIO, M.; C. CORSARO; FARAONE, A.; LIU, L. The violation of stokes-einstein relation in supercooled water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 103, p. 12974–12978, 2006. [5](#), [7](#), [8](#)
- [17] SOPER, A.; RICCI, M. A. The structure of high density and low density water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 103, p. 2881–2884, 2000. [5](#)
- [18] MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, London, v. 396, p. 329, 1998.
- [19] ANGELL, C. A.; SICHINA, W. J.; OGUNI, M. Heat-capacity of water at extremes of supercooling and superheating. *J. Phys. Chem. B*, v. 86, p. 998, 1982.
- [20] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, London, v. 360, p. 324 – 328, 1992. [5](#)
- [21] GLOSLI, J. N.; REE, F. H. Liquid-liquid phase transition in carbon. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 4659–4662, 1999. [6](#)
- [22] VAN THIEL, M.; REE, F. H. High-pressure liquid-liquid phase change in carbon. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 3591–3599, 1993. [6](#)
- [23] LACKS, D. J. First-order amorphous-amorphous transformation in silica. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 4629–4632, 2000. [6](#)

- [24] SASTRY, S.; ANGELL, C. A. Liquid-liquid phase transition in supercooled liquid silicon. *Nature Materials*, v. 2, p. 739–743, 2003. [6](#)
- [25] KATAYAMA, Y.; MIZUTANI, T.; UTSUMI, W.; SHIMOMURA, O.; YAMAKATA, M.; FUNAKOSHI, K. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus. *Nature*, London, v. 403, p. 170–173, 2000. [6](#)
- [26] ZANOTTI, J.-M.; BELLISSENT-FUNEL, M.-C.; CHEN, S.-H. Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water. *Europhys Lett.*, v. 71, p. 91, 2005. [6](#)
- [27] STANLEY, H. E.; KUMAR, P.; XU, L.; YAN, Z.; MAZZA, M. G.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S. H.; MALLAMACE, F. The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress. *Physica A*, Amsterdam, v. 386, p. 729–743, 2007. [6](#), [7](#)
- [28] YAN, Z.; BUDYREV, S. V.; KUMAR, P.; GIOVAMBATTISTA, N.; DEBENEDETTI, P. G.; STANLEY, H. E. Correspondence between the phase diagrams of tip5p water and a spherically symmetric repulsive ramp potential. *Phys. Rev. E*, v. 77, p. 042201, 2008.
- [29] KUMAR, P.; FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. Dynamics and thermodynamics of water. *J. Phys. Condens. Matt.*, v. 20 pages =.
- [30] A. B. DE OLIVEIRA, G. FRANZESE, P. A. N.; BARBOSA, M. C. Water-like hierarchy of anomalies in a continuous spherical shouldered potential. *J. Chem. Phys.*, v. 128, p. 064901, 2008.
- [31] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P.; BARBOSA, M. C. An ubiquitous mechanism for water-like anomalies. *Europhys. Lett.*, v. 85, p. 36001, 2009.
- [32] EGOROV, S. A. Waterlike dynamic anomalies in a liquid described by a core-softened potential. *J. Chem. Phys.*, v. 128, p. 174503, 2008.
- [33] JR., N. M. B.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic and structural anomalies for shoulderlike potentials. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 094504, 2009. [10](#)
- [34] HEMMER, P. C.; STELL, G. Fluids with several phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 24, p. 1284, 1970.
- [35] JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 8980, 1999.
- [36] HEAD-GORDON, T.; STILLINGER, F. An orientational perturbation theory for pure liquid water. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 3313, 1993.

- [37] WILDING, N. B.; MAGEE, J. E. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 031509, 2002.
- [38] ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M.; MITTAL, J. Excess-entropy-based anomalies for a waterlike fluid. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 244502, 2006. [10](#)
- [39] SILVA, J. N.; SALCEDO, E.; OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C. Effects of the attractive interactions in the thermodynamic and dynamic and structural anomalies of a two length scale potential. *J. Chem. Phys.*, v. 133, p. 244506, 2010. [29](#)
- [40] SADR-LAHIJANY, M. R.; SCALA, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Liquid state anomalies for the stell-hemmer core-softened potential. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, p. 4895–4898, 1998.
- [41] SALCEDO, E.; DE OLIVEIRA, A. B.; JR., N. M. B.; CHAKRAVARTY, C.; BARBOSA, M. C. Core-softened fluids, water-like anomalies and the liquid-liquid critical points. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 044517, 2011.
- [42] DE OLIVEIRA, A. B.; NEVES, E. B.; GAVAZZONI, C.; PAUKOWSKI, J. Z.; P. A. NETZ, M. C. B. Liquid crystal phase and water-like anomalies in a core-softened shoulder-dumbbells system. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 164505, 2010.
- [43] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Generic mechanism for generating a liquid-liquid phase transition. *Nature (London)*, v. 409, p. 692–695, 2001. [3](#)
- [44] TRUSKETT, T. M.; DEBENEDETTI, P. G.; TORQUATO, S. Thermodynamic implications of confinement for a water-like fluid. *J. Chem. Phys.*, v. 114, p. 2401, 2001. [7](#)
- [45] CASTRILLON, S. R.-V.; GIOVAMBATTISTA, N.; AKSAY, I. A.; DEBENEDETTI, P. G. Effect of surface polarity on the structure and dynamics of water in nano-scale confinement. *J. Chem. Phys. B*, v. 113, p. 1438–1446, 2009.
- [46] JU, S.-P.; CHANG, J.-G.; LIN, J.-S.; LIN, Y.-S. The effects of confinement on the behavior of water molecules between parallel au plates of (001) planes. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 154707, 2005.
- [47] STANLEY, H. E.; KUMAR, P.; HAN, S.; MAZZA, M. G.; STOKELY, K.; BULDYREV, S. V.; FRANZESE, G.; MALLAMACE, F.; XU, L. Heterogeneities in confined water and protein hydration water. *Phys.: Condens. Matter*, v. 21, p. 504105, 2009.

- [48] STANLEY, H. E.; BULDYREV, S. V.; KUMAR, P.; MALLAMACE, F.; MAZZA, M. G.; STOKELY, K.; XU, L.; FRANZESE, G. Water in nanoconfined and biological environments. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 357, p. 629–640, 2011.
- [49] LIU, L.; CHEN, S.; FARAONE, A.; YEN, C.; MOU, C. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 117802, 2005. [7](#), [8](#), [9](#), [10](#)
- [50] MALLAMACE, F.; BRANCA, C.; CORSARO, C.; LEONE, N.; SPOOREN, J.; STANLEY, H. E.; CHEN, S.-H. Dynamical crossover and breakdown of the stokes-einstein relation in confined water and in methanol-diluted bulk water. *J. Phys. Chem. B*, v. 114, p. 1870–1878, 2010. [7](#), [8](#)
- [51] A. FARAONE, L. LIU, C.-Y. M. C.-W. Y.; CHEN, S.-H. Fragile-to-strong liquid transition in deeply supercooled confined water. *J. Chem. Phys.*, v. 121, p. 10843, 2004.
- [52] FARAONE, A.; LIU, K.-H.; MOU, C.-Y.; ZHANG, Y.; CHEN, S.-H. Single particle dynamics of water confined in a hydrophobically modified mcm-41-s nanoporous matrix. *Nature*, London, v. 130, p. 134512, 2009.
- [53] MALLAMACE, F.; BROCCIO, M.; CORSARO, C.; FARAONE, A.; LIU, L.; MOU, C.-Y.; CHEN, S.-H. Dynamical properties of confined supercooled water: an nmr study. *J. Phys.: Condens. Matt.*, v. 18, p. S2285, 2006.
- [54] KUMAR, P. Breakdown of the stokes-einstein relation in supercooled water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 18, p. 12955–12956, 2006. [8](#)
- [55] X.-Q. CHU, K.-H. LIU, M. S. T. C.-Y. M. S.-H. C. Low-temperature dynamics of water confined in a hydrophobic mesoporous material. *Phys. Rev. E*, v. 82, p. 020501, 2010.
- [56] SHARMA, R.; MUDI, A.; CHAKRAVARTY, C. Diffusional anomaly and network dynamics in liquid silica. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 044705, 2006.
- [57] SZORTYKA, M. M.; FIORE, C. E.; HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. Diffusion anomaly and dynamic transitions in the bell-lavis water model. *J. Chem. Phys.*, v. 133, p. 104904, 2010.
- [58] SZORTYKA, M. M.; GIRARDI, M.; HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. Dynamic transitions in a three dimensional associating lattice gas model. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 134904, 2010.
- [59] GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R.; S.-BARTKOWIAK, M. Phase separation in confined systems. *Rep. Prog. Phys.*, v. 62, p. 1573, 1999. [10](#)

- [60] HUMMER, G.; RASAIHAH, J. C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, London, v. 414, p. 188–190, 2001. [10](#), [19](#)
- [61] KOGA, K.; GAO, G. T.; TANAKA, H.; ZENG, X. C. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature*, London, v. 412, p. 802–805, 2001. [10](#), [19](#)
- [62] ERKO, M.; FINDENEGG, G. H.; CADE, N.; MICHETTE, A. G.; PARIS, O. Confinement-induced structural changes of water studied by raman scattering. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 104205, 2011.
- [63] GALLO, P.; ROVERE, M. Structural properties and liquid spinodal of water confined in a hydrophobic environment. *Phys. Rev. E*, v. 76, p. 061202, 2007. [10](#), [19](#)
- [64] STREKALOVA, E. G.; LUO, J.; E, H.; STANLEY; BULDYREV, S. V.; FRANZESE, G. Effects of topological order in confinement on liquids with anomalous behavior. *arxiv*, 2011. [11](#)
- [65] GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic plates. *Phys. Rev. E*, v. 73, p. 041604, 2006.
- [66] HUA, L.; ZANGI, R.; BERNE, B. J. Hydrophobic interactions and dewetting between plates with hydrophobic and hydrophilic domains. *Phys. Chem. C*, v. 113, p. 5244–5253, 2009.
- [67] GAO, J.; LUEDTKE, W. D.; LANDMAN, U. Layering transitions and dynamics of confined liquid films. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 705–708, 1997.
- [68] KLEIN, J.; KUMACHEVA, E. Confinement-induced phase-transitions in simple liquids. *Science*, Washington, v. 269, p. 7816–819, 1995. [22](#)
- [69] SCHEIDLER, P.; KOB, W.; BINDER, K. Static and dynamical properties of a supercooled liquid confined in a pore. *Europhys. Lett.*, v. 59, p. 701, 2002. [19](#)
- [70] KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; STARR, F. W.; GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H. E. Thermodynamics, structure, and dynamics of water confined between hydrophobic plates. *Phys. Rev. E*, v. 72, p. 051503, 2005. [19](#), [20](#), [21](#), [22](#), [23](#)
- [71] HAN, S.; CHOI, M. Y.; KUMAR, P.; STANLEY, H. E. Phase transitions in confined water nanofilms. *Nature Physics*, v. 6, p. 685–689, 2010.
- [72] ZANGI, R.; MARK, A. E. Bilayer ice and alternate liquid phases of confined water. *J. Chem. Phys.*, v. 119, p. 1694, 2003.

- [73] ZANGI, R.; MARK, A. E. Monolayer ice. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 025502, 2003.
- [74] GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Phase transitions induced by nanoconfinement in liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 050603, 2009.
- [75] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; COLLA, T.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic and dynamic anomalies for a three-dimensional isotropic core-softened potential. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 084505, 2006. [12](#), [25](#), [31](#)
- [76] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; COLLA, T.; BARBOSA, M. C. Structural anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 124503, 2006. [12](#), [31](#)
- [77] NETZ, P. A.; RAYMUNDI, J. F.; CAMERA, A. S.; BARBOSA, M. C. Dynamic anomalies of fluids with isotropic doubled-ranged potential. *Physica A*, Amsterdam, v. 342, p. 48, 2004. [12](#)
- [78] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 1695, 1985. [12](#), [23](#)
- [79] HOOVER, W. G. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, v. 34, p. 2499, 1986. [12](#), [23](#)
- [80] ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G.; TORQUATO, S. Quantification of order in the lennard-jones system. *J. Chem. Phys.*, v. 118, p. 2256, 2003. [15](#), [16](#), [23](#)
- [81] STEINHARDT, P. J.; NELSON, D. R.; RONCHETTI, M. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B*, v. 28, p. 784805, 1983. [16](#)
- [82] YAN, Z.; BULDYREV, S. V.; KUMAR, P.; GIOVAMBATTISTA, P. G.; DEBENEDETTI, N.; STANLEY, H. E. Structure of the first- and second-neighbor shells of simulated water: Quantitative relation to translational and orientational order. *Phys. Rev. E*, v. 76, p. 051201, 2007. [16](#), [18](#)
- [83] KOGA, K.; H.TANAKA. Phase diagram of water between hydrophobic surfaces. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 011202, 2005. [19](#)
- [84] ZANGI, R. Water confined to a slab geometry: a review of a recent computer simulation studies. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. S5371, 2004. [11](#), [22](#)
- [85] KOGA, K.; ZENG, X. C.; TANAKA, H. Freezing of confined water: A bilayer ice phase in hydrophobic nanopores. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 5262–5265, 1997. [19](#)

- [86] ELOLA, M. D.; RODRIGUEZ, J.; LARIA, D. Structure and dynamics of liquid methanol confined within functionalized silica nanopores. *J. Chem. Phys.*, v. 133, p. 154707, 2010. [19](#)
- [87] BONNAUD, P. A.; COASNE, B.; PELLENQ, R. J.-M. Molecular simulation of water confined in nanoporous silica. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 422, p. 284110, 2010. [19](#)
- [88] MEYER, M.; STANLEY, H. E. Liquid-liquid phase transition in confined water: a monte carlo study. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 9728, 1999. [21](#)
- [89] GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Phase transitions induced by nanoconfinement in liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 050603, 2009. [19](#), [20](#), [21](#)
- [90] SCHEIDLER, P.; KOB, W.; BINDER, K. The relaxation dynamics of a supercooled liquid confined by rough walls. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 6673–6686, 2004. [19](#)
- [91] LUPKOWSKI, M.; VAN SWOL, F. Computer simulation of fluids interacting with fluctuating walls. *J. Chem. Phys.*, v. 93, p. 737, 1990. [19](#)
- [92] CHOUDHURY, N. Dynamics of water at the nanoscale hydrophobic confinement. *J. Chem. Phys.*, v. 064505, p. 132, 2010.
- [93] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press, 2002. [19](#), [23](#)
- [94] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987. [20](#)
- [95] YOSHIDA, K.; YAMAGUCHI, T.; KITAKA, S.; BELLISSENT-FUNEL, M.-C.; FOUQUET, P. Thermodynamic, structural, and dynamic properties of supercooled water confined in mesoporous mcm-41 studied with calorimetric, neutron diffraction, and neutron spin echo measurements. *J. Chem. Phys.*, v. 129, p. 054702, 2008. [20](#)
- [96] KUMAR, P.; HAN, S.; STANLEY, H. E. Anomalies of water and hydrogen bond dynamics in hydrophobic nanoconfinement. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21, p. 504108, 2009. [20](#)
- [97] KUMAR, P.; STARR, F. W.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Effect of water-wall interaction potential on the properties of nanoconfined water. *Phys. Rev. E*, v. 75, p. 011202, 2007. [23](#)
- [98] ZANGI, R.; RICE, S. A. Nature of the transition from two- to three-dimensional ordering in a confined colloidal suspension. *Phys. Rev. E*, v. 61, p. 660–670, 2000. [22](#)

- [99] TRUSKETT, T. M.; TORQUATO, S.; DEBENEDETTI, P. G. Towards a quantification of disorder in materials: Distinguishing equilibrium and glassy sphere packings. *Phys. Rev. E*, v. 62, p. 993 – 1001, 2000. [21](#)
- [100] LIU, P.; HARDER, E.; BERNE, B. J. On the calculation of diffusion coefficients in confined fluids and interfaces with an application to the liquid-vapor interface of water. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 6595–6602, 2004. [22](#)
- [101] HAN, S.; KUMAR, P.; STANLEY, H. E. Absence of diffusion anomaly of water in the direction perpendicular to nanoconfining walls. *Phys. Rev. E*, v. 77, p. 030201, 2008. [22](#)
- [102] XU, L.; MOLINERO, V. Is there a liquid-liquid transition in confined water? *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 14210, 2011.
- [103] MOLINERO, V.; MOORE, E. B. Water modeled as an intermediate element between carbon and silicon. *J. Phys. Chem. B*, v. 113, p. 4008, 2009.
- [104] MIYAHARA, M.; GUBBINS, K. E. Freezing/melting phenomena for lennard-jones methane in slit pores: a monte carlo study. *J. Chem. Phys.*, v. 106, p. 2865, 1996.
- [105] RADHAKRISHNAN, R.; GUBBINS, K. E.; S-BARTKOWIAK, M. Effect of the fluid-wall interaction on freezing of confined fluids: toward the development of a global diagram. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 11048, 2000.
- [106] HUG, J. E.; VAN SWOL, F.; ZUKOSKI, C. F. The freezing of colloidal suspensions in confined spaces. *Langmuir*, Washington, v. 11, p. 11, 1995.
- [107] HAN, S.; KUMAR, P.; STANLEY, H. E. Hydrogen-bond dynamics of water in a quasi-two-dimensional hydrophobic nanopore slit. *Phys. Rev. E*, v. 79, p. 041202, 2009.
- [108] JR., N. M. B.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic, structural, and excess entropy anomalies for core-softened potentials. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 104507, 2011.
- [109] SANTOS, F.; FRANZESE, G. Understanding diffusion and density anomaly in a coarse-grained model for water confined between hydrophobic walls. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 14311, 2011.
- [110] LOMBARDO, T. G.; GIOVAMBATTISTA, N.; DEBENEDETTI, P. G. Structural and mechanical properties of glassy water in nanoscale confinement. *Faraday Discuss*, v. 359, p. 141, 2009.
- [111] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, v. 6269, p. 91, 1987.

- [112] MAHONEY, M. W.; JORGENSEN, W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.*, v. 8910, p. 112, 2000.
- [113] VERLET, L. Computer 'experiments' on classical fluids i: Thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, v. 159, p. 98, 1967.
- [114] VERLET, L. Computer 'experiments' on classical fluids ii: Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, v. 165, p. 201, 1968.
- [115] SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculations of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, v. 76, p. 637, 1982.
- [116] ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulation at constante pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, v. 72, p. 2384, 1980.
- [117] NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, v. 52, p. 255, 1984.
- [118] PARRINELO, M.; RAHMAN, A. Crystal structure and pair potentials: a molecular dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 1196, 1980.
- [119] PARRINELO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, v. 52, p. 7182, 1981.
- [120] LUPOWSKI, M.; VAN SMOL, F. Computer simulations of fluids interacting with fluctuating walls. *J. Chem. Phys.*, v. 93, p. 737, 1990.
- [121] THOMPSON, A. P.; G, S. H. Direct molecular simulation of gradient-driven diffusion of large molecules using constant pressure. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 10693, 1999.