

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - UFRGS
Tese de Doutorado

**Estudo de anomalias e transições de fase
em fluidos nanoconfinados***

LEANDRO BATIROLLA KROTT

Orientadora: Prof^ª Dra. Marcia C. Barbosa

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Prof^ª. Dr^ª. Marcia Cristina Bernades Barbosa, como preenchimento parcial dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre
Rio Grande do Sul - Brasil
Fevereiro/2015

* Apoio financeiro: CNPq

Sumário

RESUMO	iii
Abstract	v
1 Introdução	1
1.1 Estrutura e diagrama de fases da água	1
1.2 Confinamento de água	10
2 Confinamentos hidrofóbicos e hidrofílicos de um fluido tipo-água	16
2.1 O modelo	16
2.2 Métodos e detalhes computacionais	19
2.3 Resultados	22
2.3.1 Análise estrutural	22
2.3.2 Anomalias dinâmica e termodinâmica	29
2.4 Resumo	31
3 Confinamento por placas rígidas e flutuantes	33
3.1 O modelo	33
3.2 Métodos e detalhes computacionais	34
3.3 Resultados	36
3.3.1 Formação de camadas e difusão	36
3.3.2 Análise termodinâmica	40
3.4 Resumo	48
4 Anomalia induzida por nanoconfinamento	50
4.1 O modelo	50
4.2 Detalhes de simulação	51
4.3 Resultados	53
4.4 Resumo	61
5 Confinamento por placas lisas e rugosas...	62
5.1 O modelo	62
5.2 Métodos e detalhes computacionais	64
5.3 Diagrama de fases do sistema <i>bulk</i>	66

5.4	Resultados	67
5.4.1	Placas lisas	67
5.4.2	Placas rugosas	72
5.5	Resumo	76
6	Conclusões	77
	Referências Bibliográficas	79

RESUMO

Neste trabalho, estudamos fluidos tipo-água confinados por placas. Primeiramente revisamos um modelo simples, em que o fluido é composto por partículas esféricas que interagem através de um potencial de duas escalas. Apresentamos os resultados do confinamento deste modelo por placas paralelas, fixas, rugosas e fracamente hidrofóbicas. Além de apresentar formação de camadas, o confinamento por placas também provoca mudanças significativas na termodinâmica e na dinâmica do fluido. Enquanto que a anomalia na difusão começa a se manifestar para temperaturas mais baixas, a anomalia na densidade é deslocada para temperaturas mais baixas, pressões e densidades mais altas. Isto indica que sistemas confinados podem trazer entendimentos interessantes sobre a região metaestável de sistemas não-confinados.

Também analisamos sistemas confinados por placas rugosas hidrofóbicas e hidrofílicas. Nosso modelo considera cinco tipos de interações partícula-parede, sendo três delas do tipo hidrofóbica e duas do tipo hidrofílica. Os efeitos dos tipos de interação partícula-parede sobre as propriedades do sistema são bastante diferentes. Enquanto que placas hidrofílicas tendem a facilitar a cristalização das partículas, placas hidrofóbicas diminuem a temperatura de cristalização da camada de contato, aumentando a região líquida do diagrama de fases em comparação com o *bulk*. O aumento da hidrofobicidade provoca um deslocamento das propriedades do fluido para uma região do diagrama de fases de temperaturas mais baixas comparadas ao *bulk*, enquanto que o aumento da hidrofílicidade provoca um deslocamento destas mesmas propriedades para uma região de temperaturas mais altas.

Os efeitos da mobilidade das placas também são analisados. Abordamos dois tipos de confinamento: placas lisas e fixas, simuladas no *ensemble NVT*, e placas lisas e flutuantes, simuladas no *ensemble NP_⊥T*. Observamos que o fluido tipo-água confinado por placas flutuantes apresenta uma estrutura em camadas, sem transição de fases entre elas, o que resulta num comportamento dinâmico normal e sem a presença da anomalia na difusão. Este resultado é devido à contribuição entrópica das placas na energia livre do sistema. Quando fixamos as placas, além de observarmos a transição de fase estrutural do fluido, também observamos que a anomalia na difusão aparece, como resultado de uma contribuição entálpica na energia livre do sistema. Três transições de fase de primeiro ordem são observadas nas camadas de contato do fluido confinado por placas fixas. Para altas densidades, observamos que o fluido transiciona de um sólido hexagonal para um cristal-líquido e posteriormente para um fluido.

Por último, analisamos a influência da rugosidade das placas sobre as propriedades de um fluido tipo-água com a presença da transição líquido-líquido. Simulamos sistemas confinados por placas lisas, modeladas por um campo de força, e rugosas, onde as placas são formadas por partículas. O efeito do confinamento por estes dois tipos de superfície provoca mudanças significativas na solidificação das partículas e também tem efeito considerável sobre a localização dos pontos críticos vapor-líquido e líquido-líquido.

Abstract

In this work, we studied waterlike fluids confined between plates. First, a simple model for bulk water, in which the fluid is formed by spherical particles that interact through a two-length scale potential, was introduced. The effect of the confinement of this model by parallel, fixed, rough and weakly hydrophobic plates was analyzed. In addition to the formation of layers, the confinement by plates also promotes significant changes in the thermodynamic and dynamic properties of the fluid. While the diffusion anomaly appears at lower temperatures, the density anomaly is shifted to lower temperatures, higher pressures and higher densities. This indicates that confined systems can be used to understand properties that in the bulk occur at unstable regions of the pressure versus temperature phase diagram.

We also analyzed the confinement of hydrophobic and hydrophilic rough plates. In our model, we consider five types of particle-plate interaction potentials, where three were hydrophobic and the two were hydrophilic. The effects of different types of confinements in the anomalous properties of the waterlike fluid are very dependent of the nature of interaction between fluid and surfaces. The hydrophilic surface induce crystallization of the contact layers, but the hydrophobic one maintains the system in liquid state. Increasing the hydrophobicity, the properties of the fluid are shifted to lower temperatures in relation to bulk, while the increase of hydrophilicity causes a shifting to higher temperatures.

The effects of the mobility of the plates were also analyzed. We studied two types of confinement: smooth and fixed plates, simulated in NVT -constant ensemble, and smooth and fluctuating plates, simulated in $NP_{\perp}T$ -constant ensemble. When the waterlike fluid is confined between fluctuating plates, a layering structure is observed without phase transition and without diffusion anomaly. This is due the entropic contribution in the total free energy. When the fluid is confined between fixed plates, besides the structural phase transition, the diffusion anomaly is observed, due the entalpy of the system. Three structural phase transitions were observed in the contact layer for fixed plates. For high densities, a hexagonal solid change to a crystal-liquid-like and after a fluid.

We finally analyzed the influence of roughness of the plates in the properties of a waterlike fluid with liquid-liquid phase transition. We confined the fluid between smooth plates, modeled by a force field, and rough plates, constructed whit spherical particles. The confinement effect by the two kinds of confinements are strong in the solid-fluid phase transition and in the location of the anomalies and critical points.

Capítulo 1

Introdução

O estudo de fluidos complexos tem crescido não somente devido à ampliação do potencial computacional, que permite estudar sistemas maiores, mas igualmente pelo fato da indústria buscar alternativas mais ecológicas para a produção de plásticos e de componentes orgânicos. Neste sentido, destaca-se o estudo da água, que desempenha um papel fundamental em processos químicos e biológicos. A água se encontra presente desde processos biológicos, como a funcionalidade enzimática de proteínas e transições dinâmicas de biomoléculas como o DNA [1–3], até processos industriais, como fabricação de colas, resinas, cremes e alimentos. Além de propriedades termodinâmicas, a dinâmica de sistemas aquosos é importante [4, 5]. Um exemplo é o estudo de propriedades de transporte em canais iônicos e membranas lipídicas [6].

A água apresenta aproximadamente 70 propriedades anômalas relatadas na literatura [7]. A água, no entanto, não é o único material a apresentar propriedades anômalas. Outras substâncias apresentam estes comportamentos que fogem da normalidade, sendo fonte de pesquisa [8–13]. Considerando isto, o presente trabalho propõe o estudo de propriedades dinâmicas, termodinâmicas e estruturais de fluidos anômalos, com ênfase aos fluidos tipo água [14–16].

1.1 Estrutura e diagrama de fases da água

A estrutura molecular da água é relativamente simples. Sua molécula (H_2O), formada por um átomo de oxigênio (O) e dois de hidrogênio (H), possui diâmetro de aproximadamente 2.75Å . Os átomos de oxigênio de uma molécula se conectam com os átomos de hidrogênio da molécula vizinha através de ligações de hidrogênio, formando estruturas tetraédricas, como mostra a Fig. 1.1. Neste arranjo estrutural, cada molécula de água tem em média quatro moléculas vizinhas.

A organização das moléculas de água em tetrâmeros tem a finalidade de otimizar as ligações de hidrogênio. Para pressões e temperaturas altas, ligações de hidrogênio são rompidas, permitindo a aproximação de dois tetrâmeros e a consequente formação de um octâmero denso, como mostra a Fig. 1.2 (a). Diminuindo a pressão ou a temperatura do sistema, ligações de hidrogênio se formam e os tetrâmeros se

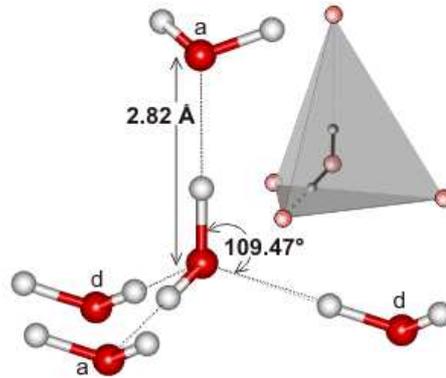


Figura 1.1: Estrutura tetraédrica e ligações de hidrogênio da água [17].

organizam em um octâmero de densidade mais baixa, como ilustrado na Fig. 1.2 (b).

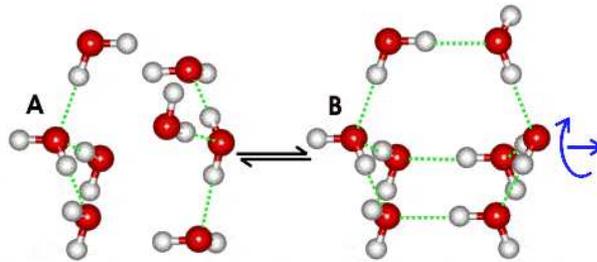


Figura 1.2: Estruturas octaédricas das moléculas de água para diferentes condições de temperatura e pressão. Estruturas mais densas, como em (a), ocorrem para altas pressões e temperaturas, enquanto que estruturas menos densas, como em (b), ocorrem para baixas pressões e temperaturas, com formação de ligações de hidrogênio [17].

A formação ou não de ligações de hidrogênio entre dois tetrâmeros determinam a densidade do sistema. A Fig. 1.3 mostra dados experimentais da água para uma pressão de $P = 1$ atm, onde é possível observar que sua densidade aumenta com a diminuição da temperatura até um valor máximo em $T \approx 4^\circ\text{C}$ [18] e, depois, diminuindo-se ainda mais a temperatura para $T < 4^\circ$, a densidade diminui, caracterizando o comportamento anômalo na densidade da água. A presença de uma temperatura de máxima densidade ocorre para várias pressões, determinando a linha de Temperaturas de Máxima Densidade (TMD). Em líquidos normais, estes valores máximos não são observados, pois a densidade aumenta monotonicamente com a diminuição da temperatura.

Outros líquidos tetraédricos também apresentam anomalia na densidade, como o silício (Si) [19], a sílica (SiO_2) [19], o enxofre (S) [20], fluoreto de berílio (BeF_2) [21] e compostos binários de calcogênio ($\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$) [22].

De forma similar, a difusão da água também apresenta um comportamento anômalo. Enquanto que em líquidos normais o aumento da pressão (ou densidade) do sistema implica em uma diminuição da difusão, na água, há uma região do diagrama

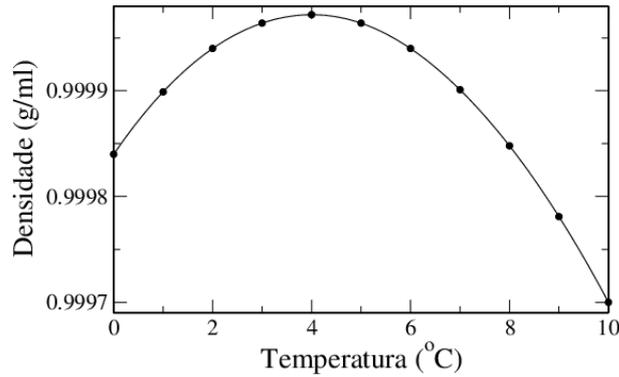


Figura 1.3: Dados experimentais para água que evidenciam o máximo na densidade em $T = 4^{\circ}\text{C}$ à pressão ambiente constante [23].

de fases em que a difusão aumenta sob compressão. A Fig. 1.4 mostra dados experimentais do coeficiente de difusão da água. Os círculos vazios representam a linha de TMD.

Simulações computacionais mostram que a sílica e o silício também apresentam este mesmo comportamento anômalo na difusão para algumas temperaturas [9, 24].

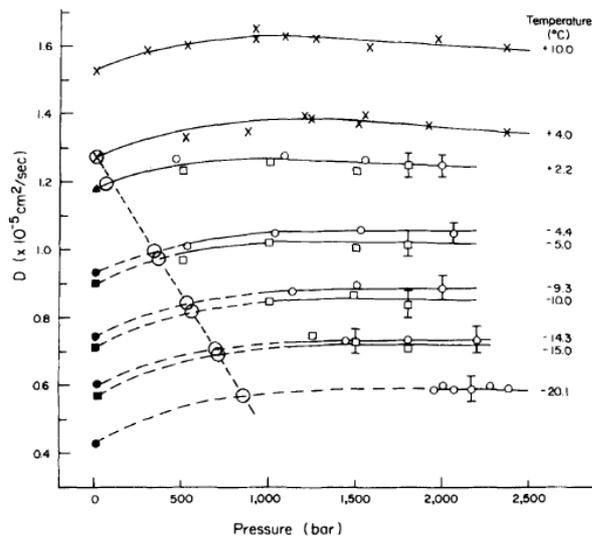


Figura 1.4: Dados experimentais que mostram o comportamento anômalo da difusão para a água e a linha de TMD (círculos vazios) [25].

A Fig. 1.5 (a) ilustra o diagrama de fase experimental pressão-temperatura para a água, mostrando os pontos de máximo na difusão e a linha de TMD. Em (b), é mostrado o mesmo diagrama obtido para o modelo de água SPC/E [27]. A região de anomalias obtida pelo modelo encontra-se em uma região de temperaturas mais baixas que os valores experimentais, mas com relação à pressão a concordância é adequada. Além disso, é interessante notar que as simulações computacionais são capazes de explorar também regiões do diagrama de fases correspondente a pressões negativas. Com isso, é possível observar os pontos de mínimo na difusão e o perfil

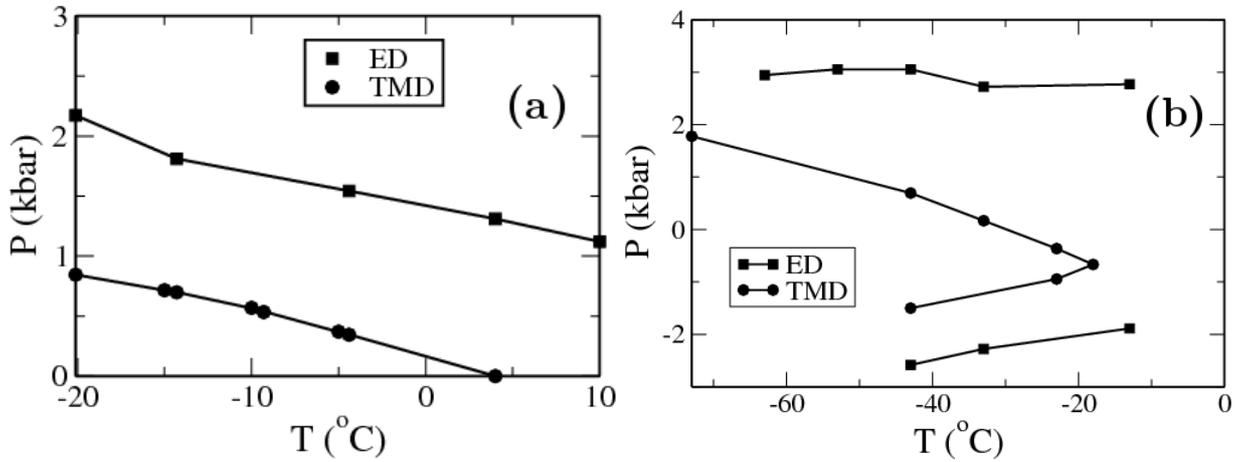


Figura 1.5: Em (a), dados experimentais mostrando a linha de TMD e o máximo na difusão [26]. Em (b), diagrama pressão-temperatura adaptado de Netz et al. [27]. Os extremos na difusão englobam a linha de TMD.

reentrante da TMD. A anomalia na densidade é englobada pela anomalia na difusão, o que caracteriza a hierarquia das anomalias na água.

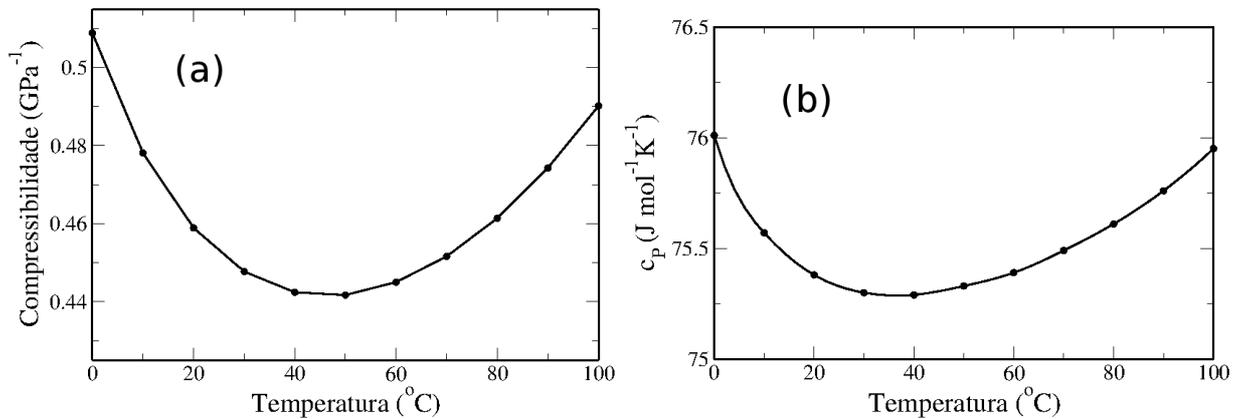


Figura 1.6: Dados experimentais para a água à pressão ambiente constante, mostrando em (a), o mínimo da compressibilidade isotérmica em $46.5^{\circ}C$ e, em (b), o mínimo do calor específico em $36^{\circ}C$ [23].

Na Fig. 1.6 (a), é possível observar o comportamento da compressibilidade isotérmica, que possui um mínimo em $46.5^{\circ}C$ à pressão ambiente constante, e (b) do calor específico, com um mínimo em $36^{\circ}C$. Em líquidos normais, estas funções respostas apresentam um comportamento monotônico com a temperatura à pressão constante [17].

As anomalias citadas acima não são as únicas que a água apresenta. Atualmente, a água possui mais de 70 anomalias [7]. A complexidade da água vai além de suas anomalias. Na Fig. 1.7 o diagrama de fases pressão-temperatura para a água, cons-

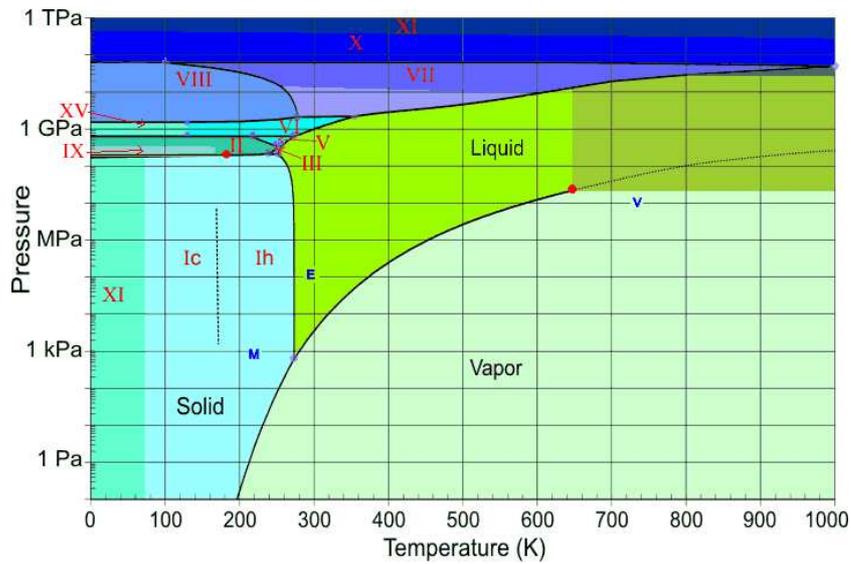


Figura 1.7: Diagrama de fases pressão-temperatura, mostrando as diferentes fases e transições de fases de primeira ordem observadas para a água [17].

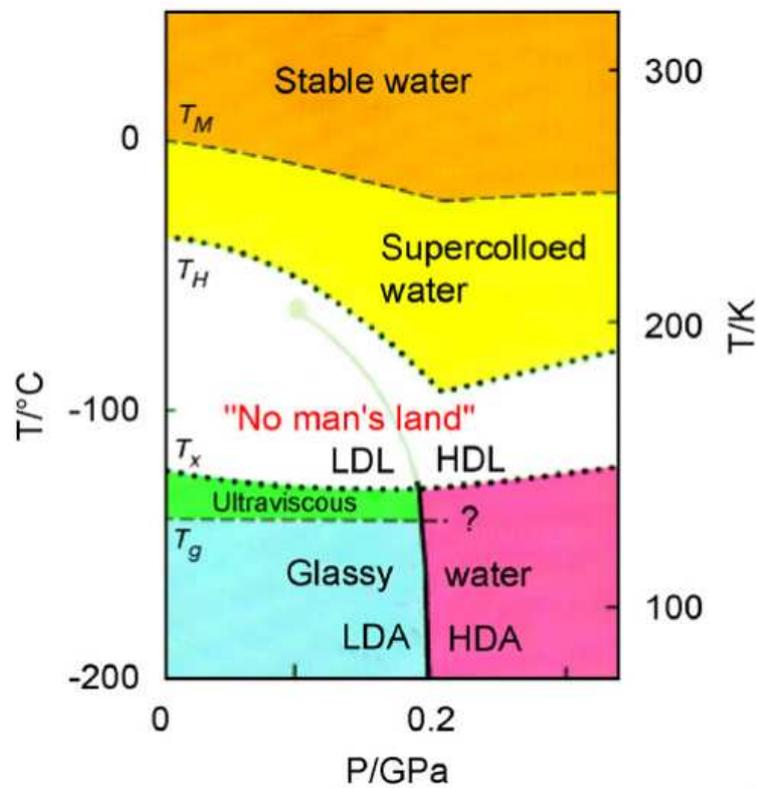


Figura 1.8: Diagrama de fases temperatura-pressão mostrando a região onde hipoteticamente ocorre a transição entre um líquido de alta densidade e outro de baixa densidade e o possível ponto crítico líquido-líquido [28].

truído com dados experimentais e de simulação computacional. Observa-se que além das três fases existentes em condições ambiente de temperatura e pressão (sólido, líquido e vapor), o diagrama mostra transições de fase de primeira ordem, representadas pelas linhas sólidas, e dois pontos críticos. Em uma região de altas temperaturas e pressões, a linha de transição entre as fases líquida e vapor termina em um ponto crítico vapor-líquido. Para altas pressões e baixas temperaturas, existe uma região de metaestabilidade, onde ocorre a cristalização da água de forma espontânea, que denominamos de nucleação. Nesta região, hipóteses teóricas sugerem a coexistência de dois líquidos, um de alta densidade e outro de baixa densidade, separados por uma linha de transição que terminaria num ponto crítico líquido-líquido [29–31]. Devido à nucleação, não são possíveis medidas experimentais de água líquida nesta região do diagrama de fases, que ficou conhecida como *no man's land* (terra de ninguém). A Fig. 1.8 ilustra o diagrama de fases temperatura-pressão, enfatizando a região onde possivelmente ocorra a transição entre as duas fases líquidas, bem como o possível ponto crítico líquido-líquido [28]. Diversas estratégias tem sido usadas para testar a presença do segundo ponto crítico, uma delas, analisada na próxima seção, é o confinamento [32, 33].

A hipótese da existência de duas fases líquidas surge da observação experimental de duas fases amorfas, uma de alta densidade e outra de baixa densidade [34]. O comportamento divergente de funções respostas próximo a $T \approx 228K$, como a compressibilidade isotérmica K_T e o calor específico C_P [26, 35], sugerem a existência deste segundo ponto crítico. A verificação experimental de sua existência fica prejudicada justamente porque a nucleação da água acontece em uma região entre as temperaturas $T_X = 150K$ e $T_H = 235K$. É interessante salientar que, além da água, o carbono [11, 12], a sílica [36], o silício [37] e o fósforo [13] também apresentam esta transição líquido-líquido.

Modelos clássicos, como o SPC/E [38], o TIP4P-2005 [39] e o TIP5P [40] para a água, o sW [10] para o silicone e o BKS [9] para a sílica tem sido usados para reproduzir quantitativamente as propriedades anômalas observadas nestas substâncias. Estes modelos representam a água como uma distribuição de cargas e massas entre oxigênio e hidrogênio. A localização das cargas e massas é o que diferencia os modelos.

Potenciais esférico-simétricos têm sido uma boa ferramenta para a identificação de propriedades estruturais que fazem estes fluidos se comportarem de forma anômala. Estes potenciais efetivos são analiticamente mais tratáveis e computacionalmente mais baratos, o que permite o estudo de sistemas mais extensos, incluindo misturas complexas. Além disso, potenciais efetivos são uma ferramenta interessante para chegar a conclusões universais que sejam independentes dos detalhes do sistema.

O primeiro modelo efetivo foi criado por Stell et al. [41], através do qual eles conseguiram mostrar que um potencial do tipo rampa pode exibir dois ou mais pontos críticos e também a anomalia na densidade [42]. Neste potencial, o primeiro ponto crítico é entre as fases líquida e gás e o segundo entre duas fases líquidas de diferentes densidades. Outros modelos efetivos também têm sido propostos [43–52], com o objetivo de reproduzir as anomalias termodinâmica, dinâmica e estrutural presentes

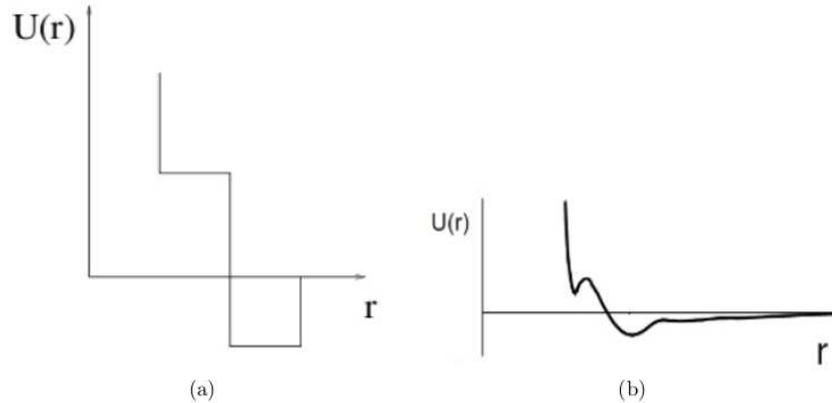


Figura 1.9: Potenciais de duas escalas (a) discreto (tipo ombro) e (b) contínuo.

na água e em outros líquidos anômalos. O ingrediente comum nestes potenciais é que a interação partícula-partícula é modelada através de potenciais formados por duas escalas, dadas por um ombro repulsivo e uma parte atrativa [46, 53–55]. As Figs. 1.9 (a) e (b) representam potenciais de duas escalas: um discreto (tipo ombro) e outro contínuo.

Cada escala do potencial representa um arranjo octaédrico diferente (ver Fig. 1.2). A relação entre estas estruturas octaédricas e as escalas do potencial é ilustrada na Fig. 1.10 (a). Neste exemplo, a primeira escala, que representa a estrutura mais densa e sem formação de ligações de hidrogênio, está localizada em $r \approx 1.0$. A segunda escala, que representa a estrutura menos densa e com ligações de hidrogênio, está localizada em $r \approx 2.0$. A Fig. 1.10 (b) mostra um exemplo de função de distribuição radial, $g(r)$, para uma fase líquida obtida pelo potencial mostrado em (a). A $g(r)$ é proporcional à probabilidade de se encontrar uma partícula a uma distância r de uma partícula de referência. O primeiro máximo da $g(r)$ é resultado da primeira escala de interação (ombro repulsivo, no exemplo dado), enquanto que o segundo máximo está relacionado com a segunda escala de interação do potencial.

A competição entre estas escalas é responsável pelo aparecimento das anomalias na densidade e na difusão do sistema. A água na sua forma líquida e a baixas temperaturas tem *clusters* e octâmeros abertos e fechados. A baixíssimas temperaturas, $T \approx 0^\circ\text{C}$, os octâmeros apresentam ligações de hidrogênio. À medida que T aumenta até $T \approx 4^\circ\text{C}$, o número de octâmeros com ligações dominam até o máximo na densidade. Nos potenciais com forças contínuas, tanto as anomalias como os dois pontos críticos se fazem presentes. Estes últimos, entretanto, somente são observados em potenciais que possuem parte atrativa. No caso dos potenciais de duas escalas com forças descontínuas, não há ponto crítico líquido-líquido, mas anomalia na densidade [51, 56]. Para ilustrar, a Fig. 1.11 mostra o diagrama de fases pressão versus temperatura para o potencial da Fig. 1.10 (a), indicando a presença de anomalia na densidade e na difusão.

Além das anomalias dinâmicas e termodinâmicas, fluidos tipo água também

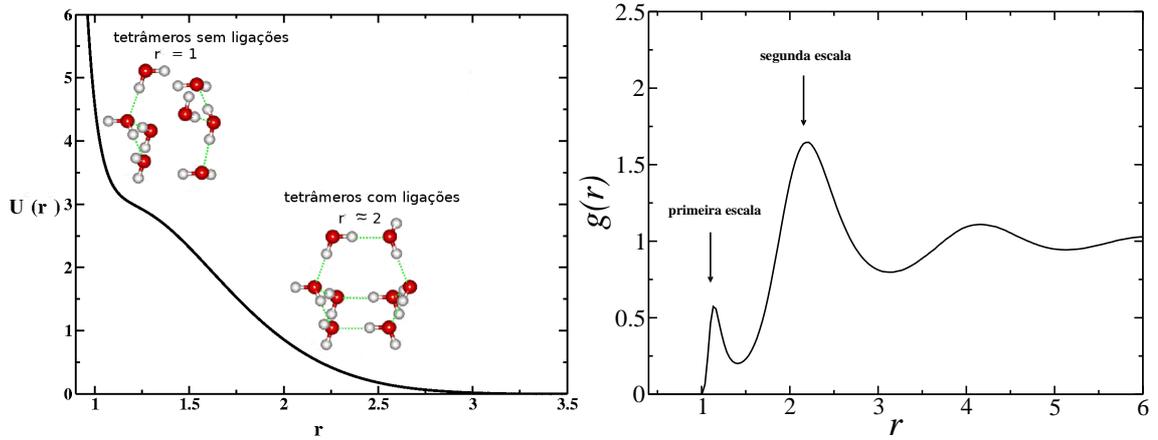


Figura 1.10: (a) Relação entre as duas escalas do potencial de interação partícula-partícula e os arranjos octaédricos das moléculas de água. (b) Função de distribuição radial para uma fase líquida obtida pelo potencial em (a), evidenciando as duas escalas de interação através dos dois primeiros máximos indicados pelas setas.

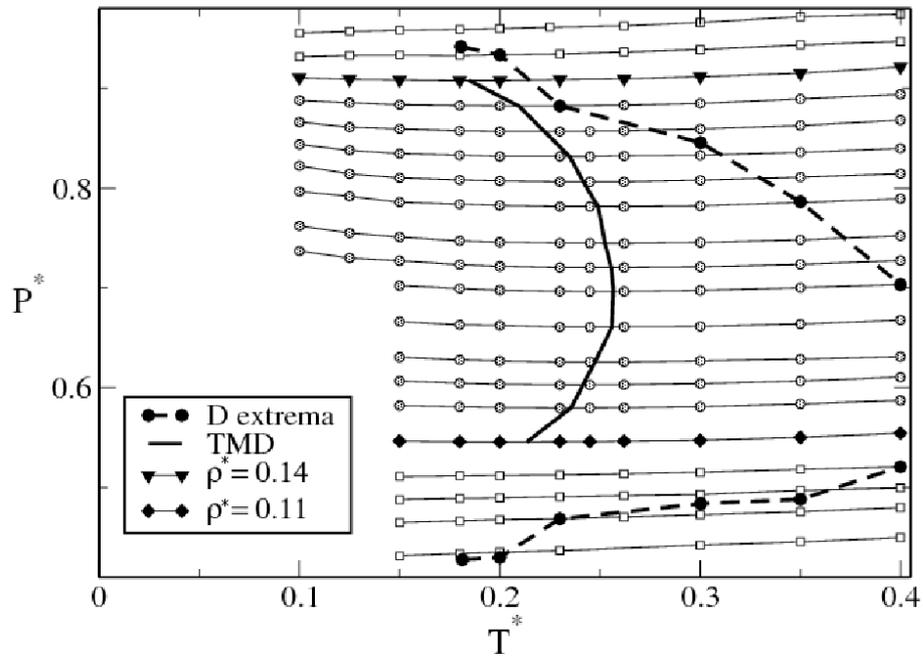


Figura 1.11: Diagrama de fases $P^* - T^*$ para várias densidades. A linha contínua representa a TMD e a linha tracejada representa os extremos na difusão. Este diagrama foi obtido por Oliveira et al. [46].

apresentam comportamentos anômalos em sua estrutura. A evolução estrutural do fluido para diferentes temperaturas e pressões pode ser observada através do cálculo do parâmetro de ordem translacional [57–60], que é definido como

$$t = \int |g(r) - 1| d^3r, \quad (1.1)$$

onde $g(r)$ é a função de distribuição radial.

O parâmetro t mede a tendência de pares de moléculas em adotar uma separação preferencial. No caso de um gás ideal, em que $g(r) \approx 1$, obtemos $t = 0$, o que indica que o sistema está completamente desestruturado. No entanto, para cristais e sólidos amorfos, cuja estrutura está bem definida, t apresenta valores bastante elevados. Em fluidos normais, t cresce com o aumento da densidade para todas as temperaturas, enquanto que em fluidos anômalos, há uma região do diagrama de fases em que t decresce com o aumento da densidade. As Figs. 1.12 (a) e (b) ilustram o comportamento do parâmetro t com a densidade do sistema para fluidos normais e anômalos, respectivamente.

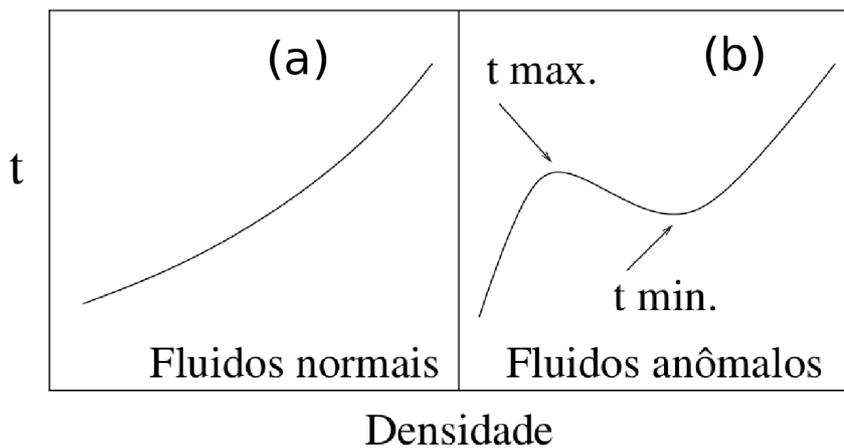


Figura 1.12: Figura ilustrativa do parâmetro de ordem translacional em função da densidade do sistema para fluidos (a) normais e (b) anômalos para uma dada temperatura fixa.

Outra forma de quantificar a estrutura do sistema é através da entropia de excesso [61, 62], que é definida como a diferença entre a entropia do fluido real e a entropia de gás ideal na mesma temperatura e densidade, ou seja, $s_{ex} = s - s_{ig}$. Em princípio, a entropia é $s_{ig} = \ln \rho + f(T)$, onde $f(T)$ é uma função somente da temperatura. No limite de $\rho \rightarrow \infty$, $s_{ex} \rightarrow 0_-$. A entropia de excesso pode ser aproximada através da relação

$$s_{ex} \approx s_2 = \rho \int [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1] d^3r, \quad (1.2)$$

onde s_2 é a entropia de dois corpos.

Para líquidos normais, s_{ex} decresce com o aumento da densidade. Os fluidos anômalos que estamos estudando são caracterizados por terem uma região em densidade em que $(\partial s_{ex} / \partial \ln \rho) > 0$ [58, 63]. Este comportamento não usual de s_{ex} é também relatado com a presença das duas escalas do potencial de interação partícula-partícula [63].

Tanto t quanto s_{ex} dependem do perfil da função de distribuição radial, $g(r)$, porém de maneiras anticorrelacionadas. Sendo assim, um máximo esperado em t indica um mínimo em s_{ex} e, da mesma forma, um mínimo em t indica um máximo em s_{ex} . A entropia de excesso é uma métrica de ordem estrutural e não é classificada como uma propriedade termodinâmica do sistema [64]. Estudos recentes mostram que em modelos esfericamente simétricos a entropia de excesso nos fornece uma definição mais acurada para a anomalia estrutural que outras métricas similares [65–67].

Em resumo, a localização e abrangência das anomalias dinâmica, termodinâmica e estrutural obedecem uma determinada ordem, que chamamos de hierarquia. No caso da água, a anomalia estrutural é a mais abrangente e engloba as anomalias na difusão e na densidade, nesta ordem. A sílica (SiO_2), que também apresenta anomalias na densidade, na difusão e nos parâmetros estruturais devido à geometria tetraédrica de suas moléculas, apresenta uma hierarquia invertida. Neste caso, a anomalia na difusão passa a ser a mais abrangente, seguida pelas anomalias estruturais e na densidade. A Fig. 1.13 mostra esquematicamente a hierarquia das anomalias na (a) água e na (b) sílica. Ambos os fluidos, água e sílica, podem ser modelados por potenciais de duas escalas.

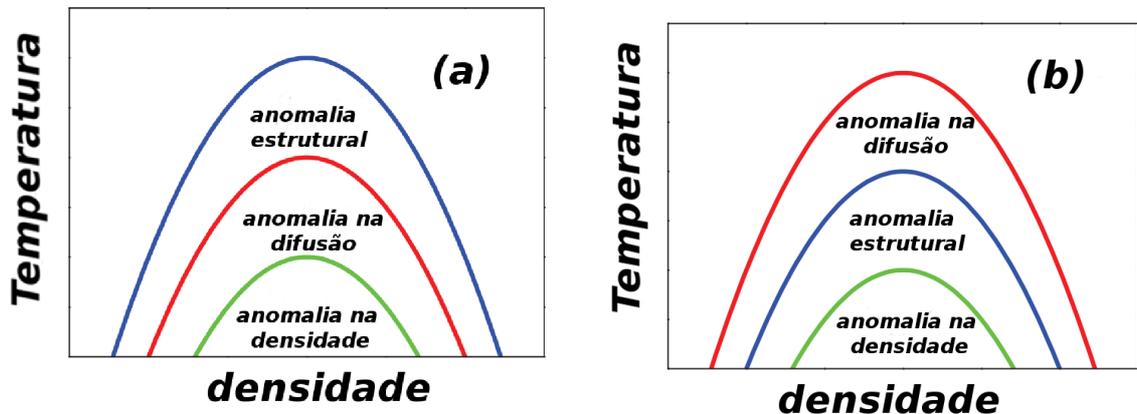


Figura 1.13: Hierarquia das anomalias em fluidos tipo (a) água e (b) sílica.

As propriedades abordadas até o momento são válidas para sistemas *bulk* (não-confinados). Quando confinado em algum tipo de geometria, as propriedades destes fluidos se alteram e novos resultados surgem como efeito do confinamento.

1.2 Confinamento de água

O estudo do comportamento de água confinada tem dois objetivos básicos: aplicação em sistemas biológicos e geológicos e para observar o segundo ponto crítico.

A água encontra-se presente nos canais iônicos, nas superfícies das proteínas e nas enzimas. Em todas estas situações, encontra-se confinada. Isto significa que

além da interação água-água, a interação água-parede é relevante e vai influenciar no comportamento da água e da estrutura confinante. Além da aplicação em sistemas físicos e biológicos, o uso de confinamento serve para acessar regiões de pressão e temperaturas extremas, mantendo a água no estado líquido. Neste sentido, o confinamento de água em diversos tipos de geometrias serve como alternativa para o estudo da transição líquido-líquido e do segundo ponto crítico. Como exemplo, as Figs. 1.14 (a) e (b) ilustram simulações de confinamento de água em duas folhas de grafeno e nanotubos de carbono, respectivamente.

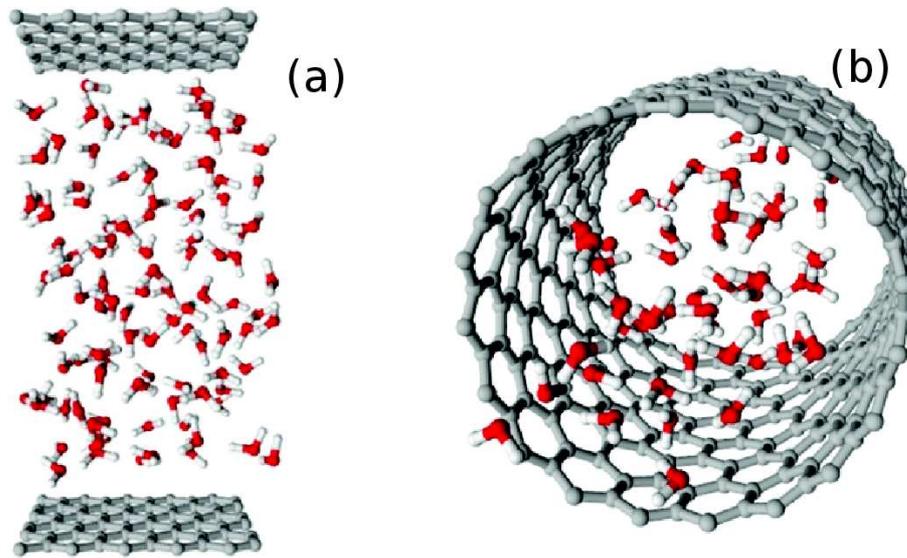


Figura 1.14: Simulações de água confinada (a) entre duas folhas de grafeno e (b) dentro de nanotubos de carbono [68].

A desvantagem de experimentos de confinamento em nanoescala é que os resultados obtidos não necessariamente nos levam às mesmas conclusões que nos sistemas *bulk*. Mesmo assim, o fato da água estar presente em muitos sistemas biológicos confinados, como canais iônicos, proteínas, vesículas e outras estruturas celulares, faz do estudo de água confinada um assunto de muito interesse e importância para a física contemporânea.

A criticalidade em sistemas confinados tem sido associada à transição dinâmica *fragile-to-strong* (frágil-forte) entre líquidos de diferentes viscosidades [32, 33, 69, 70]. Liu et al. [32] confinaram água em nanoporos de sílica e, através do método de Espalhamento Quasielástico de Nêutrons (QENS), analisaram o tempo de relaxação como função do inverso da temperatura do sistema. A Fig. 1.15 mostra dois comportamentos distintos para o tempo de relaxação da água confinada: uma lei Vogel-Fulcher-Tammann para temperaturas e densidades altas e um comportamento do tipo Arrhenius, para temperaturas e densidades baixas. Estes resultados evidenciam uma transição dinâmica do tipo frágil-forte.

Para pressão ambiente, a temperatura em que esta transição dinâmica ocorre é de $T \approx 224\text{K}$, e a medida que a pressão do sistema aumenta, esta temperatura diminui

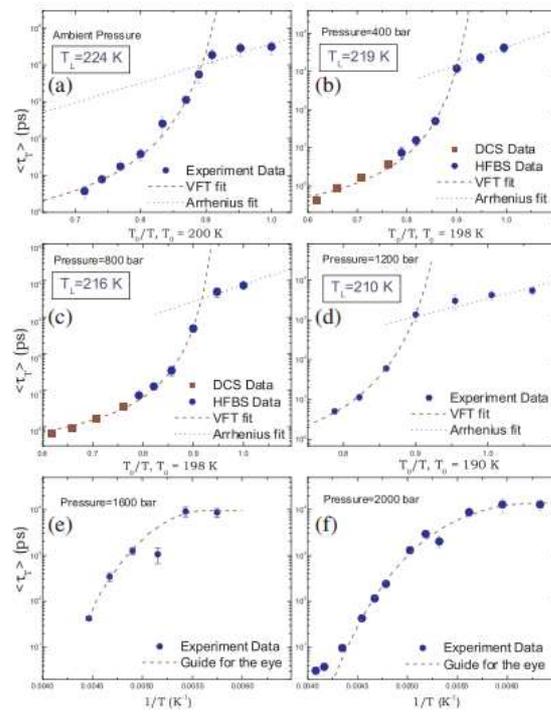


Figura 1.15: Dependência do tempo de relaxação translacional médio $\langle \tau_T \rangle$ com o inverso da temperatura para diferentes pressões [32].

de valor. A Fig. 1.16 mostra um diagrama de fases pressão-temperatura obtido para o sistema em questão [32], onde é possível visualizar a transição frágil-forte pelas temperaturas T_L indicadas. Como mostra a figura, a transição dinâmica acontece na região do diagrama de fases compreendida entre as temperaturas T_H e T_X , que limitam a "terra de ninguém". A estrela representa o hipotético ponto crítico líquido-líquido, com valores $P_C = 1600 \pm 400$ bar e $T_C = 200 \pm 10$ K.

Muitos tipos de confinamento tem sido estudados: experimentos em poros cilíndricos [71–73] e simulações em nanotubos de carbono [74, 75], simulações em matrizes porosas [76–79], experimentos [80, 81] e simulações em superfícies rugosas [82–84] e simulações em placas planas [85–87].

Além das propriedades de sistemas não-confinados, o estudo de água sob nanoconfinamento tem chamado a atenção da comunidade científica não somente devido às suas aplicações mas também devido às novas propriedades físicas observadas neste tipo de sistema [88–90]. Por exemplo, fluidos confinados em nanotubos de carbono exibem formação de camadas [72, 91–93], cristalização da camada de contato [94, 95] e super-escoamento não observados em confinamentos macroscópicos [96–98].

Técnicas experimentais de NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) [99, 100] e difração de raios-X [101, 102] mostram que a água dentro de geometrias confinantes apresenta propriedades que são dependentes do tamanho dos nanoporos e da natureza

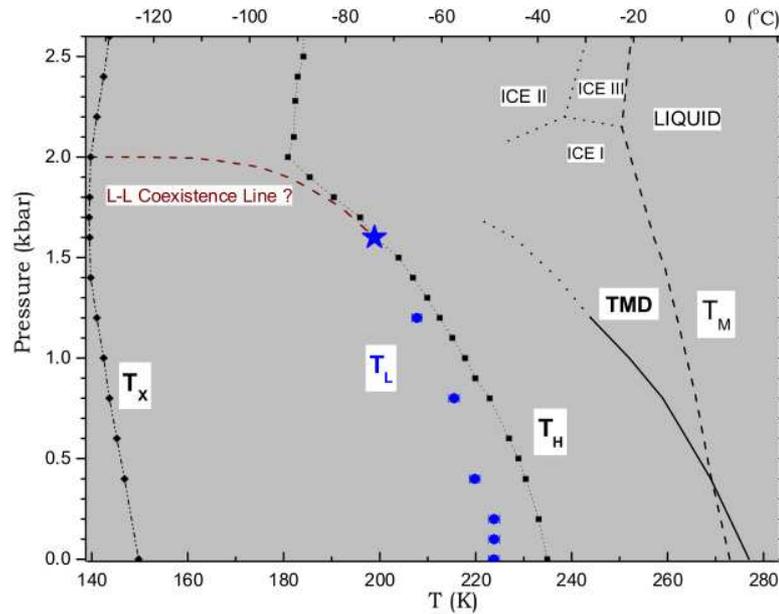


Figura 1.16: Diagrama de fases $P - T$ da água evidenciando a transição dinâmica e o segundo ponto crítico (estrela) [32].

do material que o constitui (hidrofóbico ou hidrofílico). O tamanho dos poros tem papel fundamental na temperatura de cristalização do sistema [72, 73, 91–93, 103]. A formação de camadas também provoca a solidificação não-uniforme do líquido confinado. As camadas de contato não congelam na mesma temperatura que as camadas centrais [104]. Além da não-uniformidade da cristalização da água dentro de nanoporos, o sólido formado tende a apresentar uma estrutura diferente da observada em sistemas não-confinados [72, 104, 105].

Estudos experimentais mostram resultados contraditórios referentes aos efeitos do tipo de interação parede-água sobre a temperatura de solidificação do sistema. Enquanto Akcakayiran et al. [106], usando estudos de calorimetria de água em poros com ácidos fosfônicos, sulfônicos e carboxílicos, mostraram que a temperatura de solidificação não é afetada pela tipo de superfície confinante, Deschamps et al. [92] e Jelassi et al. [107] mostraram que para a água confinada em nanoporos hidrofóbicos o estado líquido permanece a temperaturas mais baixas que no *bulk* e que em confinamento hidrofílico. Estas observações foram confirmadas usando raio-X e difração de nêutrons [107, 108].

Com o objetivo de compreender os resultados contraditórios obtidos em experimentos de água confinada, um número consideravelmente grande de simulações para sistemas atômicos tem sido desenvolvidas [87, 109, 110]. Entre eles, vale ressaltar os modelos SPC/E [109–111] e TIP5P [87]. No caso de modelos efetivos, somente dois chamam a atenção: um em duas dimensões [112] e outro de um sistema com interação

de dois e três corpos [113].

Os resultados computacionais concordam com os experimentais em pelo menos dois pontos. Primeiro, a temperatura de solidificação da água confinada decresce conforme o sistema se torna mais restrito pelo decrescimento do tamanho dos poros ou pela distância entre as placas [109, 114]. Segundo, o sistema forma camadas [115, 116], que se cristalizam de maneira não uniforme [114, 117]. A camada congelada ao longo da parede está em contato com uma camada líquida central ou apresenta solidificação parcial [87, 117–119].

Com relação à hidrofobicidade das paredes confinantes, as simulações também mostram resultados controversos com relação à temperatura de solidificação da água. Enquanto que resultados do modelo SPC/E mostram que a temperatura de solidificação para água confinada entre placas hidrofóbicas é menor que no *bulk* e maior que para o confinamento hidrofílico [117, 120], para o modelo mW, nenhuma diferença é detectada [114].

A interação da água com as superfícies confinantes provoca mudanças na estruturação do sistema e transições estruturais de fase são observadas em confinamentos por placas [110, 117]. Além disso, o confinamento hidrofóbico provoca um deslocamento das anomalias na densidade (TMD) e na difusão para regiões do diagrama de fases de temperaturas mais baixas e pressões mais altas em comparação ao sistema *bulk* [87, 117]. Para pressões muito baixas, observa-se cavitação [111].

Neste trabalho iremos verificar se alguns modelos efetivos [46, 54, 55], estudados pelo grupo de Fluidos Complexos da UFRGS, são capazes de capturar os principais efeitos observados em experimentos e simulações para sistemas confinados. Primeiramente, estudaremos os efeitos da hidrofobicidade e hidroflicidade sobre a solidificação do fluido confinado por placas, bem como a localização das anomalias na densidade e difusão no diagrama de fases pressão-temperatura. Estes sistemas serão abordados considerando placas rugosas, paralelas e fixas. No cenário envolvendo superfícies lisas, iremos estudar a influência da mobilidade das placas sobre as propriedades do fluido confinado, como o surgimento de transições de fases e de uma nova anomalia induzida por nanoconfinamento. Por fim, analisaremos os efeitos da rugosidade das placas na presença de anomalias e pontos críticos para um modelo com transição líquido-líquido.

A estrutura do trabalho é definida como segue. No capítulo 2, estudaremos os efeitos que os confinamentos hidrofóbico e hidrofílico têm sobre as propriedades de um fluido modelado por um potencial de duas escalas. Determinaremos a temperatura de cristalização de cada caso abordado e compararemos com os valores conhecido do sistema *bulk* (não-confinado). No capítulo 3, abordaremos dois tipos de confinamento: placas flutuantes e placas fixas. Faremos um estudo comparativo da estrutura e da dinâmica do fluido quando confinado por estes dois tipos de superfícies. Além disso, estudaremos as transições de fases observadas em cada caso. No capítulo 4, apresentaremos uma nova anomalia induzida pelo confinamento por placas fixas. No capítulo 5, veremos os efeitos da rugosidade das placas sobre as anomalias de um fluido com transição líquido-líquido e determinaremos os pontos críticos do modelo para cada caso estudado. E, finalmente, apresentaremos as conclusões no capítulo 6.

Os artigos nas referências [121–127] são relacionados ao trabalho de doutorado.

Capítulo 2

Confinamentos hidrofóbicos e hidrofílicos de um fluido tipo-água

Neste capítulo, estudamos os efeitos nas propriedades termodinâmicas e dinâmicas de um fluido modelado por um potencial de interação de duas escalas ao ser confinado entre paredes hidrofóbicas e hidrofílicas.

2.1 O modelo

Oliveira et al. [128, 129] propuseram um modelo que consiste num sistema de partículas esféricas de diâmetro σ , que interagem através de um potencial contínuo isotrópico de duas escalas, formado por um ombro repulsivo e uma parte atrativa negligenciável. Este potencial é dado por

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

O primeiro termo é um potencial Lennard-Jones (LJ) 12-6 com profundidade ϵ , enquanto que o segundo termo é uma gaussiana centrada em $r = r_0$, com altura a e largura c . Usando os parâmetros $r_0/\sigma = 0.7$, $a = 5$ e $c = 1$ obtém-se o potencial cujo formato é ilustrado na Fig. 2.1. Este potencial apresenta uma pequena parte atrativa que será negligenciada (ver figura inserida no gráfico). De um modo efetivo, este potencial de duas escalas representa a interação tetrâmero-tetrâmero da água que forma estruturas abertas e fechadas.

As N partículas que formam o fluido são confinadas por placas paralelas, fixas e rugosas, conforme mostra a Fig. 2.2. As placas confinantes também são formadas por partículas esféricas de diâmetro σ organizadas em uma rede quadrada de área L^2 . A distância centro a centro das placas é mantida fixa e é dada por $d^* = d/\sigma$. Definimos que as placas são rugosas se elas são formadas por partículas que interagem com o fluido através de um certo potencial partícula-parede. Esta definição serve para

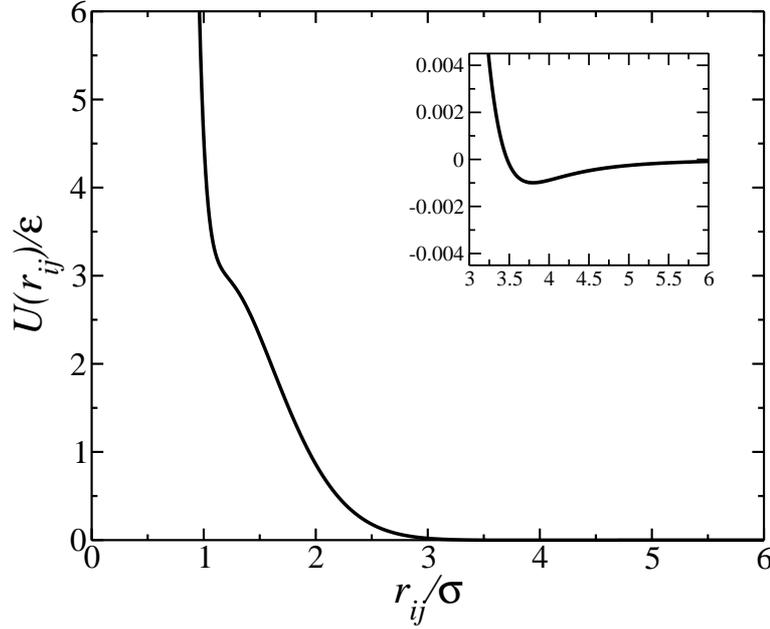


Figura 2.1: Potencial contínuo isotrópico de duas escalas e a ampliação da parte atrativa (figura inserida).

diferenciar de paredes lisas, onde o potencial confinante é independente da posição ao longo da parede.

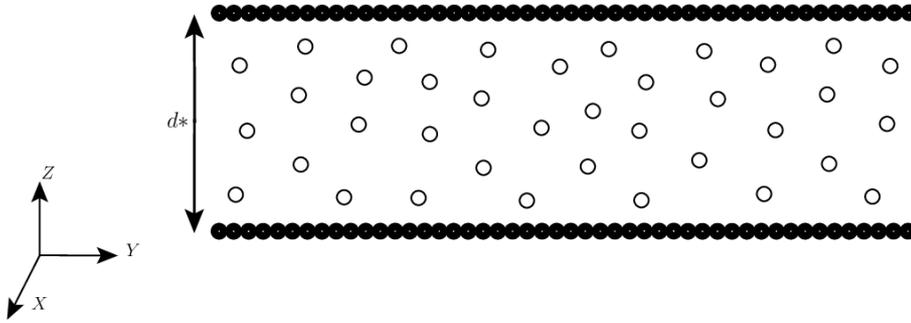


Figura 2.2: Representação das partículas tipo água confinadas por paredes planas, rugosas e fixas na direção z .

Para compreender os efeitos dos diferentes graus de hidrofobicidade das placas nas propriedades dinâmica, termodinâmica e estrutural do fluido tipo-água. Foram usados cinco tipos de potenciais de interação partícula-parede. Três deles são puramente repulsivos, sendo um de sexta potência (R6), outro de vigésima quarta potência (R24) e finalmente o potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [130]. Os outros dois potenciais estudados caracterizam interações hidrofílicas, sendo que um deles possui uma fraca parte atrativa (WAT) e o outro uma forte parte atrativa (SAT). A equação do potencial mais repulsivo (R6) é dada por

$$\frac{U_{R6}}{\epsilon} = \begin{cases} A_1 (\sigma/r)^6 + A_2 (r/\sigma) - \epsilon_1, & r \leq r_{c1} \\ 0, & r > r_{c1} \end{cases} \quad (2.2)$$

onde $r_{c1} = 2.0\sigma$ e $\varepsilon_1 = A_1 (\sigma/r_{c1})^6 + A_2(r_{c1}/\sigma)$. Para o potencial R24 temos

$$\frac{U_{R24}}{\epsilon} = \begin{cases} B_1 (\sigma/r)^{24} - \varepsilon_2, & r \leq r_{c2} \\ 0, & r > r_{c2}, \end{cases} \quad (2.3)$$

onde $r_{c2} = 1.50\sigma$ e $\varepsilon_2 = B_1 (\sigma/r_{c2})^{24}$.

O potencial WCA é dado por [130]

$$\frac{U_{WCA}}{\epsilon} = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(r_{c3}), & r \leq r_{c3} \\ 0, & r > r_{c3}, \end{cases} \quad (2.4)$$

onde $U_{LJ}(r)$ é um potencial Lennard-Jones 12-6 e $r_{c3} = 2^{1/6}\sigma$.

Os potenciais hidrofílicos analisados possuem parte atrativa, sendo um deles de fraca intensidade (WAT) e o outro de intensidade mais forte (SAT). A equação do potencial WAT é dada por

$$\frac{U_{WAT}}{\epsilon} = \begin{cases} C_1 [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + C_2 (r/\sigma) - \varepsilon_4, & r \leq r_{c4} \\ 0, & r > r_{c4}, \end{cases} \quad (2.5)$$

onde $r_{c4} = 1.5\sigma$ e $\varepsilon_4 = C_1 [(\sigma/r_{c4})^{12} - (\sigma/r_{c4})^6] + C_2(r_{c4}/\sigma)$.

E a equação do potencial SAT é

$$\frac{U_{SAT}}{\epsilon} = \begin{cases} D_1 [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + D_2 (r/\sigma) - \varepsilon_5, & r \leq r_{c5} \\ 0, & r > r_{c5}, \end{cases} \quad (2.6)$$

onde $r_{c5} = 2.0\sigma$ e $\varepsilon_5 = D_1 [(\sigma/r_{c5})^{12} - (\sigma/r_{c5})^6] + D_2(r_{c5}/\sigma)$.

Os parâmetros são ilustrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros dos potenciais partícula-parede.

Potencial	Parâmetros	Parâmetros
R6	$A_1 = 4.0$	$A_2 = 0.1875$
R24	$B_1 = 4.0$	--
WAT	$C_1 = 1.0$	$C_2 = 0.289$
SAT	$D_1 = 1.2$	$D_2 = 0.0545$

A figura 2.3 mostra os potenciais de interação partícula-parede. Para definir a hidrofobicidade do potencial, partimos de uma situação hipotética em que consideramos um sistema formado por uma partícula que se encontra inicialmente no infinito. Por definição, no infinito, sua energia potencial é zero. Para trazer esta partícula até uma distância de $r/\sigma = 1.126$ (mínimo do LJ), é necessário trabalho (W). O valor deste trabalho servirá como parâmetro para definir o grau de hidrofobicidade

dos potenciais confinantes e pode ser obtido pelo cálculo de $W = \int_{\infty}^{r/\sigma=1.126} F(r)dr$, onde $F(r) = -dU/dr$ é a força que as paredes exercem sobre a partícula em questão. Obtivemos os seguintes valores de W , em unidades de ε : $W_{SAT} = -0.234$, $W_{WAT} = -0.061$, $W_{WCA} = 0$, $W_{R24} = 0.233$ e $W_{R6} = 1.738$. Estes valores confirmam que o potencial R6 é o mais hidrofóbico e o SAT o mais hidrofílico.

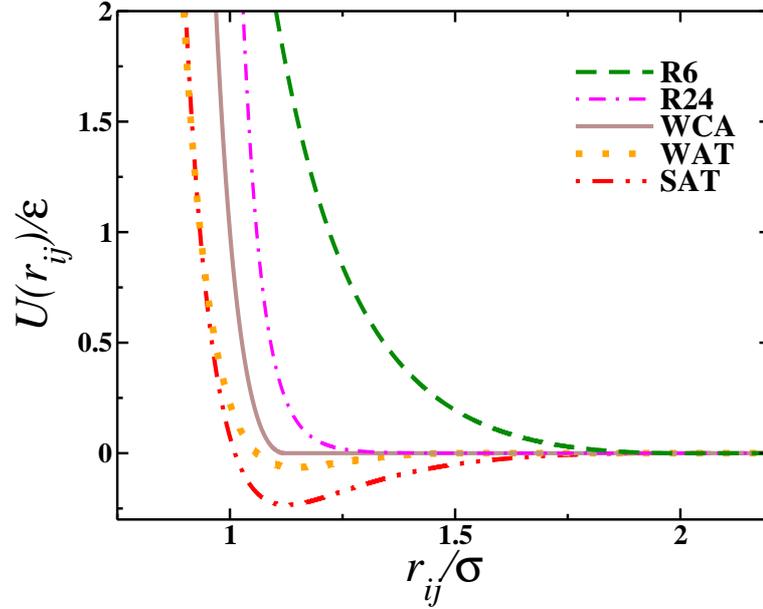


Figura 2.3: Potenciais de interação partícula-parede: três puramente repulsivos, R6 (linha tracejada), R24 (linha pontilhada-tracejada), e WCA (linha sólida), e os atrativos, WAT (linha pontilhada) e SAT (linha duplamente pontilhada-tracejada).

2.2 Métodos e detalhes computacionais

Os sistemas estudados são formados por N partículas esféricas de diâmetro σ confinadas na direção z por duas placas rugosas, localizadas em $z = 0$ e $z = d$. Cada placa possui apenas uma camada de partículas de diâmetro σ , organizadas em uma rede quadrada de área L^2 . Para cada diagrama de fases estudado, o número de partículas e a distância entre as placas são mantidos fixos, portanto a densidade do sistema é mudada com o tamanho das placas. O tamanho L das placas assume valores que variam de 20σ a 40σ . A posição das placas é mantida fixa. Para simular sistemas infinitos nas direções x e y , a fim de obter o limite termodinâmico, condições periódicas de contorno são aplicadas nestas direções. Como feito anteriormente, determinamos uma densidade efetiva para o sistema, $\rho_e = N/(d_e L^2)$, onde $d_e \approx d - \sigma$ é uma correção necessária que desconsidera o espaço vazio existente próximo a cada placa.

As simulações de dinâmica molecular foram obtidas no *ensemble* NVT (canônico), que mantém fixos o número de partículas, o volume e a temperatura do sistema. O termostato de Nosé-Hoover [131, 132] foi usado para manter fixa a temperatura, com

parâmetro de acoplamento $Q = 2$. Usamos $r_c^* = 3.5$ como raio de corte para a interação partícula-partícula e deslocamos o potencial para que obtivéssemos $U = 0$ em r_c .

Para todos os potenciais de interação partícula-parede, estudamos sistemas com placas separadas por distâncias iguais a $d/\sigma = 4.2, 6.0$ e 10.0 . As propriedades de cada caso foram estudadas para várias temperaturas e densidades a fim de obtermos os diagramas de fases completos. Usamos $N = 507$ partículas para sistemas com placas separadas por $d/\sigma = 4.2$ e $d = 6.0$, e $N = 546$ partículas para sistemas com $d/\sigma = 10.0$. Tanto estruturas sólidas quanto líquidas foram usadas como configuração inicial do sistema. Os estados de equilíbrio foram encontrados depois 2×10^6 passos de tempo, seguidos por 4×10^6 passos de simulação. O passo de tempo usado foi 0.001 em unidades reduzidas e as médias de todas as quantidades físicas foram obtidas a cada 50 passos de tempo apenas depois dos sistemas se encontrarem equilibrados. O uso de condições iniciais em fases sólida e líquida nos permite identificar o estado final do sistema, evitando metaestabilidade. Também usamos o comportamento da energia depois de alcançado o estado de equilíbrio e as pressões paralela e perpendicular como função da densidade para checar a estabilidade termodinâmica.

Em sistemas confinados é apropriado computar as médias termodinâmicas nas componentes paralela e perpendicular às placas. A energia de Helmholtz é, entretanto, dada em termos de área, $A = L_x L_y$, e distância entre as placas, $L_z = d$ [133]. Considerando condições periódicas de contorno no plano xy , o sistema é infinito apenas na área, mas não na distância entre as placas. Sendo assim, apenas a pressão paralela pode ser tomada como uma quantidade termodinâmica a ser comparada à pressão experimental.

A pressão paralela foi calculada através da expressão de Virial para as direções x e y [87, 117, 133–136] e pode ser escrita como

$$P_{\parallel} = \rho k_B T + \frac{1}{2V} \langle \mathcal{V}_{\parallel} \rangle, \quad (2.7)$$

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

$$\mathcal{V}_{\parallel} = - \sum_{i=1} \sum_{j>i} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij}} \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)_{r=r_{ij}}. \quad (2.8)$$

O uso da expressão de Virial para o cálculo de P_{\parallel} é motivado pelo fato de que no *bulk* usamos a versão tridimensional da Eq. 2.7, ou seja,

$$P = \rho k_B T - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} r_{ij} \cdot \nabla U_{ij} \right\rangle, \quad (2.9)$$

O cálculo da pressão perpendicular P_{\perp} depende do grau de confinamento do

sistema em questão. Em sistemas fortemente confinados, ou seja, com placas separadas por distância pequenas e formação de até duas camadas de partículas, a pressão P_{\perp} é calculada através da força que as partículas exercem sobre as paredes dividido pela área das mesmas [87, 117, 133, 136]. Sendo assim, temos

$$P_{\perp} = \frac{F_{parede}}{A} = \frac{|\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{i,parede}|}{L_x L_y}. \quad (2.10)$$

Quando o sistema forma três ou mais camadas de partículas entre as placas, a pressão P_{\perp} é calculada através da expressão de Virial na direção z [137], dada por

$$P_{\perp} = \rho k_B T + \frac{1}{V} \langle \mathcal{V}_{\perp} \rangle, \quad (2.11)$$

onde \mathcal{V}_{\perp} é dado por

$$\mathcal{V}_{\perp} = - \sum_{i=1} \sum_{j>i} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)_{r=r_{ij}}. \quad (2.12)$$

A diferença entre $P_{\perp, \text{virial}}$ e $P_{\perp, \text{force}}$ é apenas quantitativa, pois qualitativamente o resultado é o mesmo. No limite em que as paredes estiverem separadas por uma distância infinitamente grande, as pressões P_{\parallel} e P_{\perp} convergem para um mesmo valor P , correspondente ao caso não confinado. Ou seja, quando $d \rightarrow \infty$ obtemos $P_{\parallel}, P_{\perp} \rightarrow P$.

A dinâmica dos sistemas foi estudada pelo coeficiente de difusão lateral, relacionado com o deslocamento quadrático médio pela relação de Einstein,

$$D_{\parallel} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle [\vec{r}_{\parallel}(\tau) - \vec{r}_{\parallel}(\tau_0)]^2 \rangle}{4\tau}, \quad (2.13)$$

onde $\vec{r}_{\parallel}(\tau_0) = (x(\tau_0)^2 + y(\tau_0)^2)^{1/2}$ e $\vec{r}_{\parallel}(\tau) = (x(\tau)^2 + y(\tau)^2)^{1/2}$ são as distâncias entre as partículas na direção paralela às placas para um tempo τ_0 e um tempo posterior τ , respectivamente. Escrevemos, por simplificação, $[\vec{r}_{\parallel}(\tau) - \vec{r}_{\parallel}(\tau_0)]^2 = \Delta r_{\parallel}^2$.

A estrutura do fluido confinado foi estudada através da função de distribuição radial paralela às placas, $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, calculada em regiões específicas, de acordo com a estruturação do sistema em camadas. Usualmente, definimos a $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ como

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) \equiv \frac{1}{\rho^2 V} \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) [\theta(|z_i - z_j|) - \theta(|z_i - z_j| - \delta z)]. \quad (2.14)$$

A função $\theta(x)$ é a função de Heaviside e restringe a soma de par de partículas

numa mesma fatia de largura $\delta z = 1$. A $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ é proporcional à probabilidade de encontrar uma partícula a uma distância r_{\parallel} de uma partícula de referência.

Todas as quantidades físicas estudadas neste trabalho estão descritas em unidades reduzidas [138],

$$r^* \equiv \frac{r}{\sigma}, \quad \rho^* \equiv \sigma^3 \rho, \quad \text{e} \quad \tau^* \equiv \left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{1/2} \tau, \quad (2.15)$$

para a distância, densidade de partículas e tempo, respectivamente, e

$$P_{\parallel}^* \equiv \frac{\sigma^3}{\epsilon} P_{\parallel}, \quad T^* \equiv \frac{k_B}{\epsilon} T \quad \text{e} \quad D_{\parallel}^* \equiv \frac{(m/\epsilon)^{1/2}}{\sigma} D_{\parallel}, \quad (2.16)$$

para a pressão, temperatura e coeficiente de difusão lateral, respectivamente.

O símbolo * será omitido na apresentação dos resultados apenas por simplicidade.

2.3 Resultados

2.3.1 Análise estrutural

A abordagem inicial que fizemos do problema foi verificar os efeitos que o decréscimo das distâncias entre as placas e de sua hidrofobicidade exercem na estruturação do fluido. Resumimos este estudo em três distâncias características entre placas: $d = 10.0, 6.0$ e 4.2 , em que observamos a presença de cinco, três e duas camadas de partículas, respectivamente, para todos os potenciais partícula-parede.

A Fig. 2.4 mostra resultados referentes a um sistema com placas separadas a uma distância $d = 10.0$ para uma densidade $\rho = 0.168$ e temperatura $T = 0.140$. Por simplicidade, ilustramos apenas os potenciais partícula-parede R6, WCA e SAT, que são potenciais fortemente hidrofóbico, fracamente hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente. Na Fig. 2.4 (a), a fotografia do sistema mostra o fluido estruturado em cinco camadas (somente para o caso WCA, por simplicidade). Na figura 2.4 (b), o perfil de densidade transversal é analisado como função de z . Este gráfico mostra que para o potencial hidrofílico SAT a camada de contato é mais próxima às placas quando comparado aos potenciais hidrofóbicos. A formação de camadas é condicionada basicamente pela presença das paredes confinantes, porém, as distâncias características entre camadas é resultado dos tipos de interação partícula-partícula e partícula-parede. As camadas tendem a se organizar a distâncias que minimizam a interação partícula-partícula (ver potencial de interação da Fig. 2.1), enquanto que a distância entre as camadas de contato e as paredes tendem a minimizar a interação partícula-parede. As Figs. 2.4 (c) e (d) ilustram as funções de distribuição radial lateral para as camadas de contato e central, respectivamente. Para os confinamentos SAT e WCA, as camadas de contato apresentaram comportamentos estruturais similares a um sólido amorfo, enquanto que as camadas centrais permaneceram líquidas. Enquanto isso, o potencial confinante R6, devido a seu alto grau de hidrofobicidade,

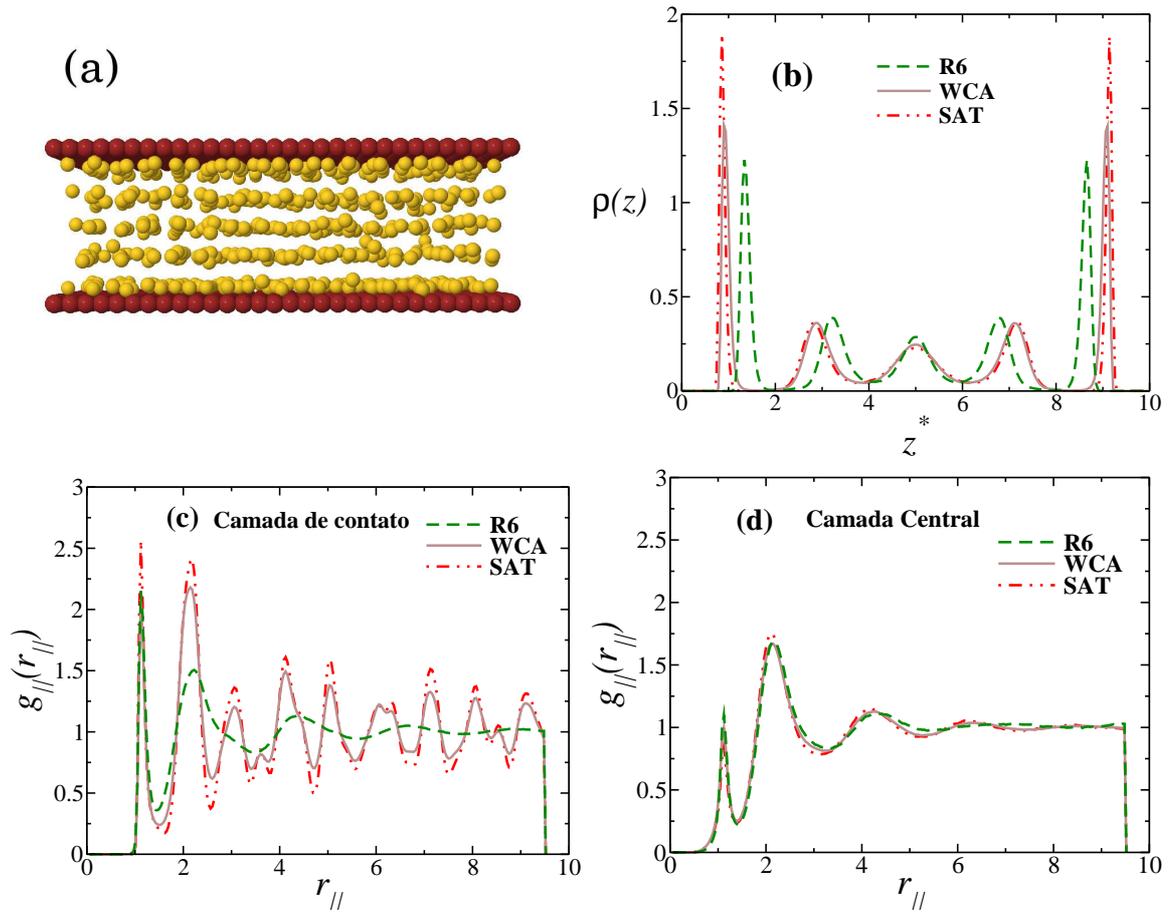


Figura 2.4: Sistemas com placas separadas a uma distância $d = 10.0$ para densidade $\rho = 0.168$ e temperatura $T = 0.140$. (a) Fotografia do sistema mostrando as cinco camadas de fluido para o caso WCA. (b) Perfil de densidade transversal como função de z para sistemas confinados pelos potenciais R6, WCA e SAT. Função de distribuição radial lateral em função da distância lateral para as camadas de (c) contato e (d) central. Os confinamentos para os potenciais R24 e WAT tem resultados similares aos do WCA e não são mostrados por simplicidade.

manteve todas as camadas de partículas no estado líquido. Estes resultados estão de acordo com simulações do modelo SPC/E de Gallo et al. [139].

A Fig. 2.5 mostra fotografias das camadas de um sistema confinado pelo potencial SAT com placas separadas a uma distância $d = 10$, para $\rho = 0.125$ e $T = 0.140$. Em (a) e (b) podemos ver o topo das camadas de contato e central, respectivamente, enquanto que em (c) e (d) uma visão lateral é mostrada para as mesmas camadas. A camada de contato exibe alguma ordem, enquanto que a camada central apresenta comportamento de um líquido. O ordenamento observado para a camada de contato é indicativo de uma fase amorfa.

A Fig. 2.6 ilustra um sistema com placas separadas a uma distância $d = 6.0$ para $\rho = 0.150$ e $T = 0.140$. Na Fig. 2.6 (a) a fotografia do sistema mostra a estrutura de três camadas (apenas o caso WCA, por simplicidade), sendo duas camadas de

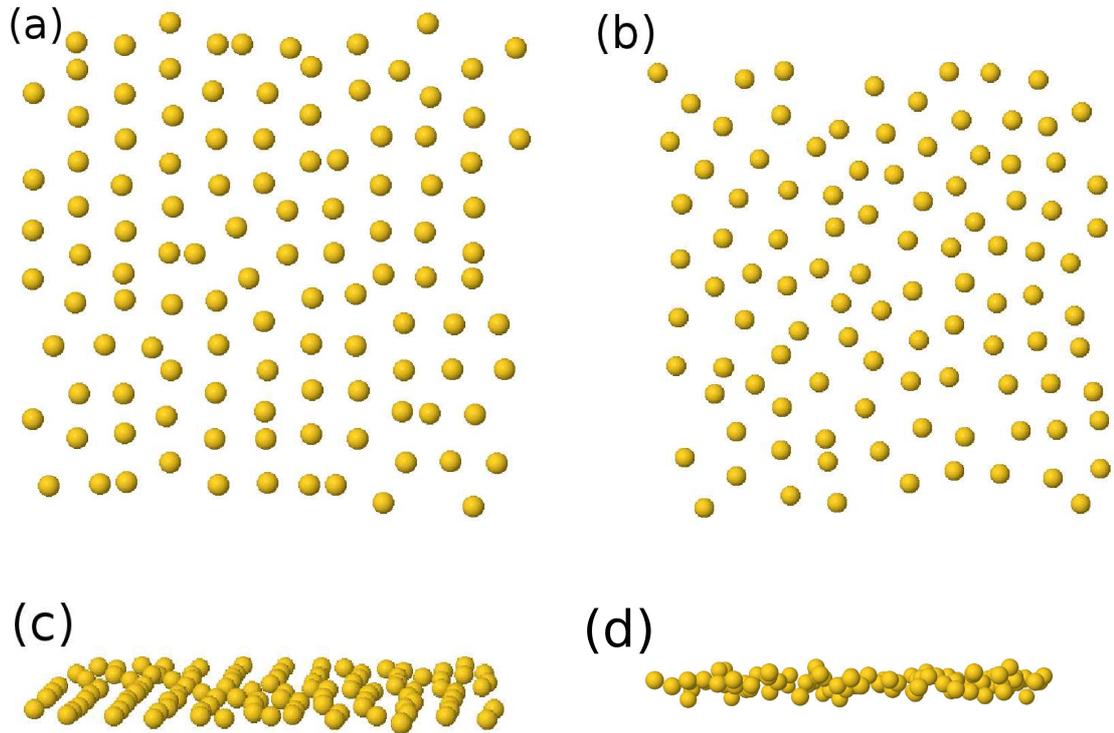


Figura 2.5: Sistemas confinados pelo potencial SAT com placas separadas a uma distância $d = 10$, para $\rho = 0.125$ e $T = 0.140$. Fotografias do topo das camadas (a) de contato e (b) central e fotografias laterais das camadas (c) de contato e (d) central. As fotografias laterais (c e d) mostram claramente a diferença de estrutura de cada camada.

contato e uma central. Na Fig. 2.6 (b) o perfil de densidade transversal como função de z indica que conforme as placas se tornam mais atrativas, as partículas do fluido são empurradas em direção a elas. As Figs. 2.6 (c) e (d) mostram que para $d = 6.0$ a camada de contato possui uma estrutura de um sólido amorfo, enquanto que a camada central apresenta um comportamento de fase fluida. Esta observação é verdadeira para todos os potenciais de interação partícula-parede, com exceção do caso R6, cujo comportamento de fluido ocorre tanto para a camada de contato quanto para a camada central.

Para a distância entre placas de $d = 4.2$, a uma densidade $\rho = 0.165$, duas temperaturas foram analisadas: $T = 0.140$ e $T = 0.250$. A Fig. 2.7 (a) mostra uma fotografia do sistema (somente o caso WCA, por simplicidade) indicando a presença de duas camadas apenas. A Fig. 2.7 (b) mostra o perfil de densidade transversal como função de z . Similarmente aos casos de placas separadas por $d = 10$ e 6.0 , o principal efeito da hidrofobicidade é ter as duas camadas de contato mais afastadas das paredes em comparação aos potenciais hidrofílicos. As Figs. 2.7 (c) e (d) mostram

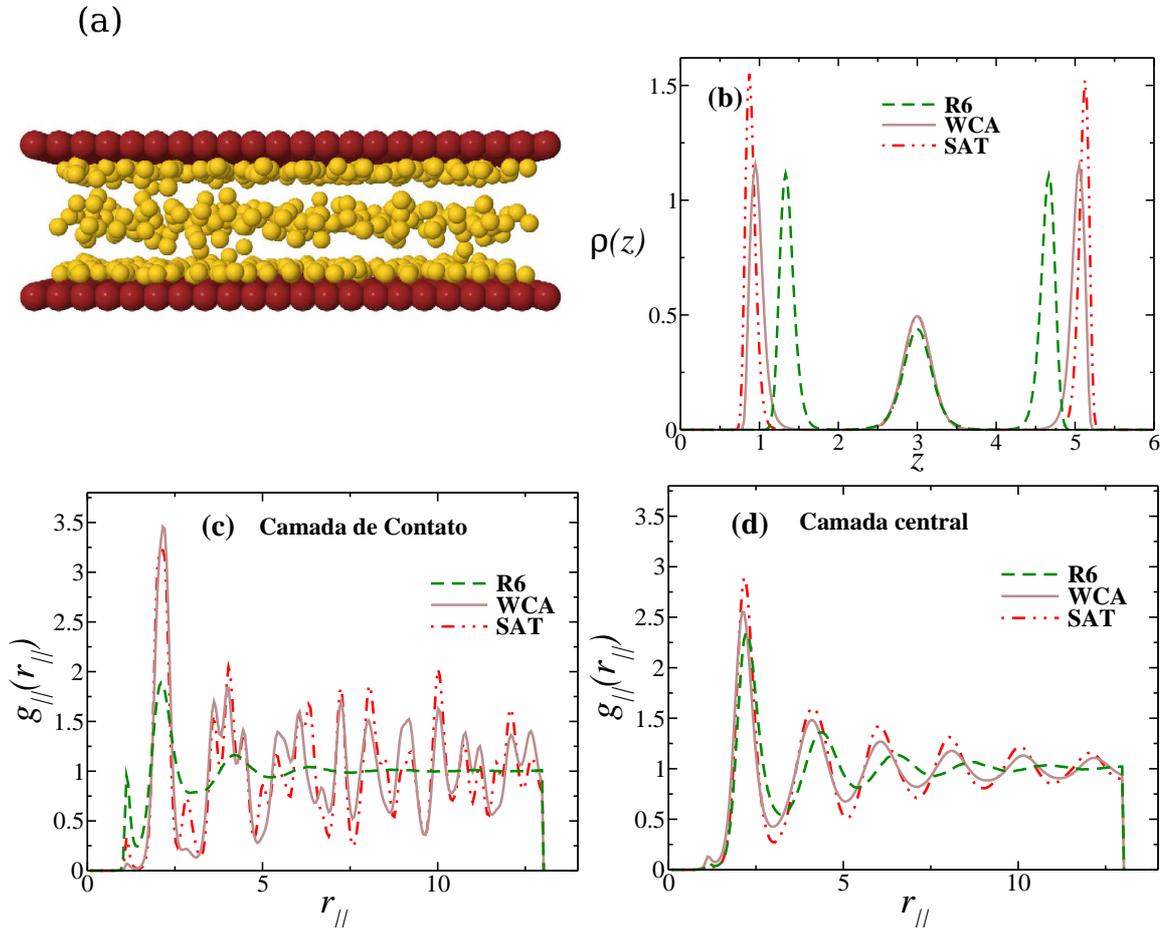


Figura 2.6: Sistemas com placas separadas a uma distância $d = 6.0$ para $\rho = 0.150$ e $T = 0.140$. (a) Fotografia do sistema mostrando as três camadas para o caso WCA. (b) Perfil de densidade transversal como função de z para sistemas confinados pelos potenciais R6, WCA e SAT. (c) Função de distribuição radial lateral como função da distância lateral para as camadas de (c) contato e (d) central. Os confinamentos pelos potenciais R24 e WAT apresentaram resultados similares ao WCA e não são mostrados por simplicidade.

as funções de distribuição radial lateral para as temperaturas $T = 0.140$ e $T = 0.250$, respectivamente. Enquanto que para $T = 0.140$ a estrutura do sistema é de um sólido amorfo para os potenciais WCA e SAT, para $T = 0.250$ é líquido, indicando que o sistema se solidifica a uma temperatura intermediária. Novamente, devido ao alto grau de hidrofobicidade, o potencial R6 exibe um comportamento tipo líquido para ambas as temperaturas.

Em todos os casos mostrados acima, o potencial puramente repulsivo R6 não apresentou solidificação. Isto sugere que a cristalização neste caso ocorre a pressões mais elevadas ou temperaturas mais baixas. Para verificar se esta ideia é verdadeira,

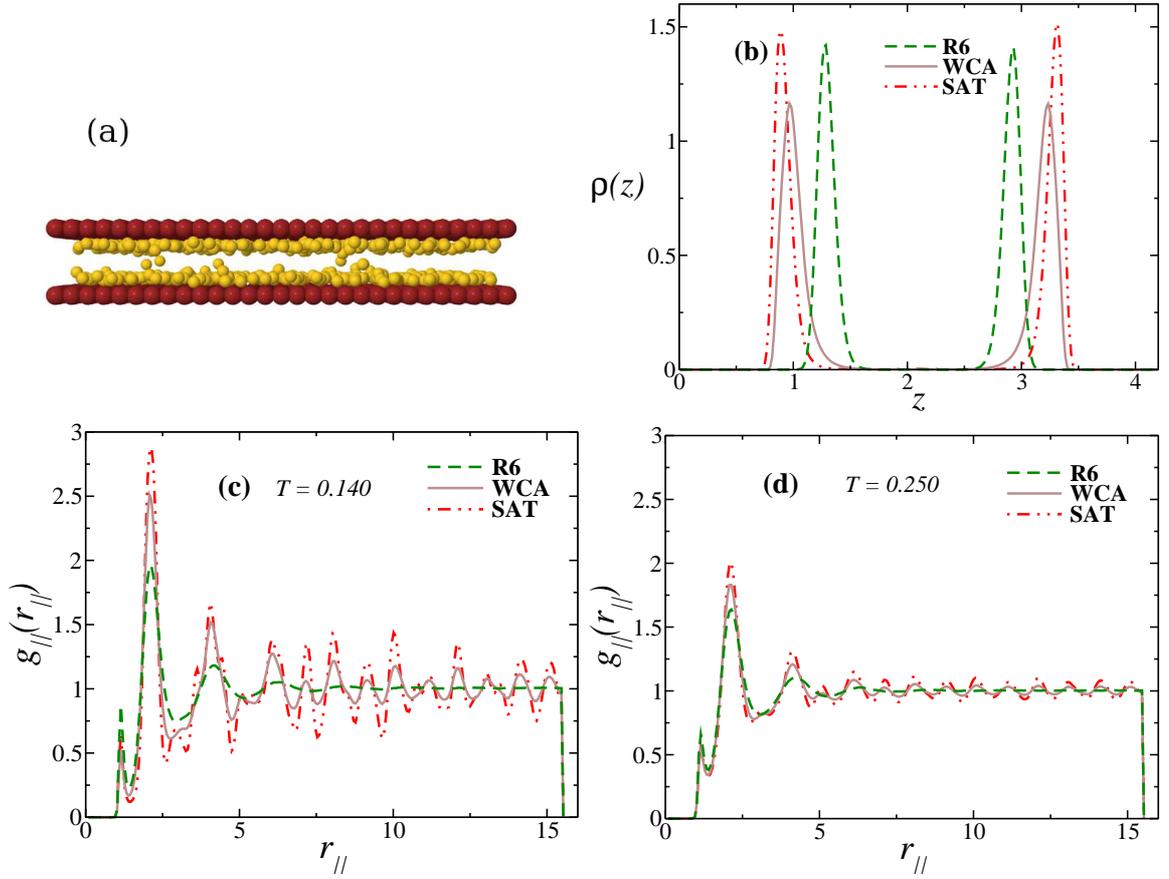


Figura 2.7: Sistemas com placas separadas a uma distância $d = 4.2$ para $\rho = 0.165$. Em (a), mostramos a fotografia do sistema para o caso WCA a $T = 0.140$. Em (b), temos o perfil de densidade transversal como função de z para sistemas confinados pelos potenciais R6, WCA e SAT. Também calculamos a função de distribuição radial lateral como função da distância lateral para uma camada de contato para temperaturas de (c) $T = 0.140$ e (d) $T = 0.250$. Os confinamentos para os potenciais R24 e WAT apresentaram resultados similares ao WCA e não são mostrados por simplicidade.

o caso com placas separadas a uma distância $d = 10.0$ é analisado para $\rho = 0.209$ em comparação com $\rho = 0.168$ (Fig. 2.4). Na Fig. 2.8 (a), o perfil de densidade transversal como função de z é mostrado para um sistema com placas separadas a $d = 10.0$ para $\rho = 0.209$ e $T = 0.140$. Em (b), temos a $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ das camadas de contato e central para o respectivo sistema. As duas camadas apresentam um comportamento tipo amorfo. Além disso, é possível observar que a camada central é levemente mais estruturada que a camada de contato. Este resultado é consistente com resultados experimentais [72, 91] para confinamento, onde se observa que a camada de contato cristaliza a temperaturas mais elevadas quando comparada à camada central. Este resultado é obtido apenas para o confinamento R6, o que nos permite concluir que este potencial reproduz de maneira mais adequada a estrutura do fluido relatada em alguns experimentos para confinamentos hidrofóbicos.

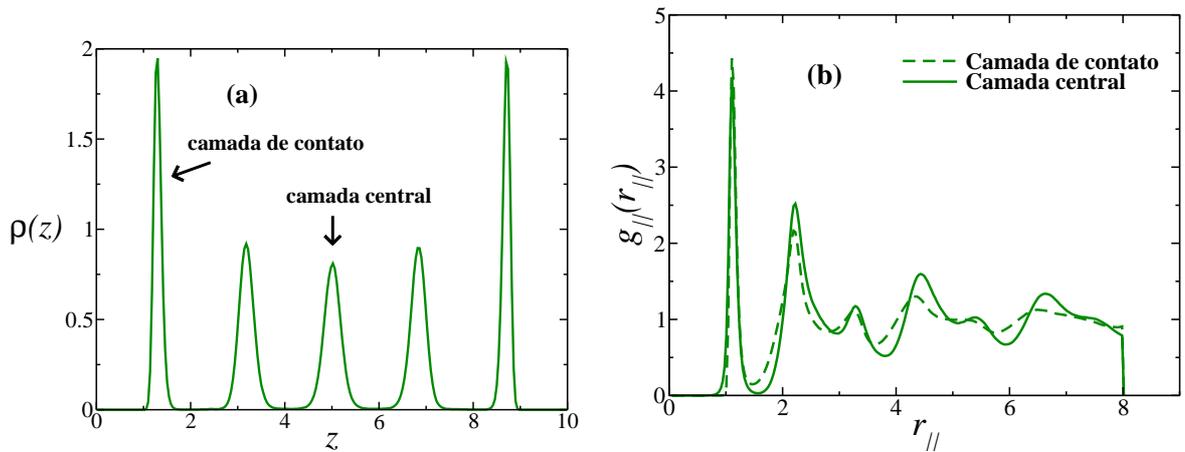


Figura 2.8: Perfil de densidade transversal como função de z em (a) e $g_{||}(r_{||})$ em (b) para $d = 10.0$, $\rho = 0.209$ e $T = 0.140$. A camada central é mais estruturada que a camada de contato, o que está de acordo com resultados experimentais para confinamento hidrofóbico.

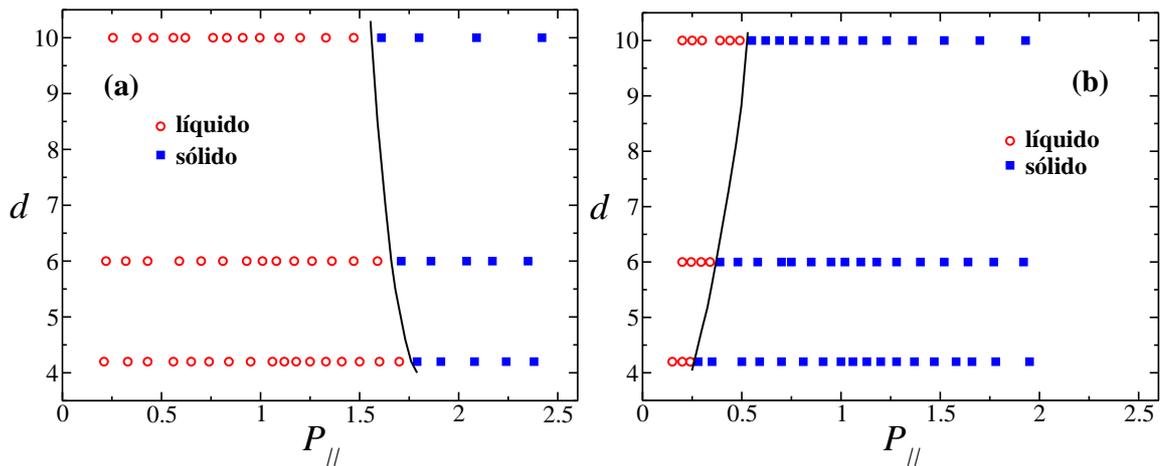


Figura 2.9: Distância d entre as placas como função da pressão paralela do sistema para os confinamentos (a) R6 e (b) SAT para $T = 0.140$. Os círculos abertos indicam estado líquido, enquanto que os quadrados preenchidos indicam estado sólido. As linhas pretas representam o limite entre os estados sólido e líquido.

Comparando os diferentes potenciais confinantes e distâncias de placas analisados, observamos que o número de camadas depende da distância d entre as placas, mas não apresenta dependência significativa com o grau de hidrofobicidade das mesmas. A cristalização da camada de contato, entretanto, é dependente tanto da distância entre as placas quanto do tipo de sua interação com o fluido.

Com a intenção de explorar em detalhes este processo de cristalização da camada de contato, analisamos o comportamento de fases dos sistemas confinados para os potenciais R6 e SAT. A Fig. 2.9 mostra a pressão de cristalização em função da distância de confinamento d dos sistemas confinados pelos potenciais (a) R6 e (b)

SAT a uma temperatura $T = 0.140$. Os círculos abertos indicam estado líquido, enquanto que os quadrados preenchidos representam estado sólido. Os limites aproximados entre os estados sólido e líquido são indicados pelas linhas sólidas. Para esta específica temperatura, nossos resultados sugerem que a pressão de solidificação decresce com o aumento d para os potenciais hidrofóbicos e cresce com aumento de d para os potenciais hidrofílicos. Sistemas moleculares confinados por superfícies fortemente atrativas apresentam um comportamento similar em relação à temperatura de solidificação [94, 140, 141]. Estes resultados também são consistentes com observações de transição líquido-gás no modelo SPC/E confinado [109].

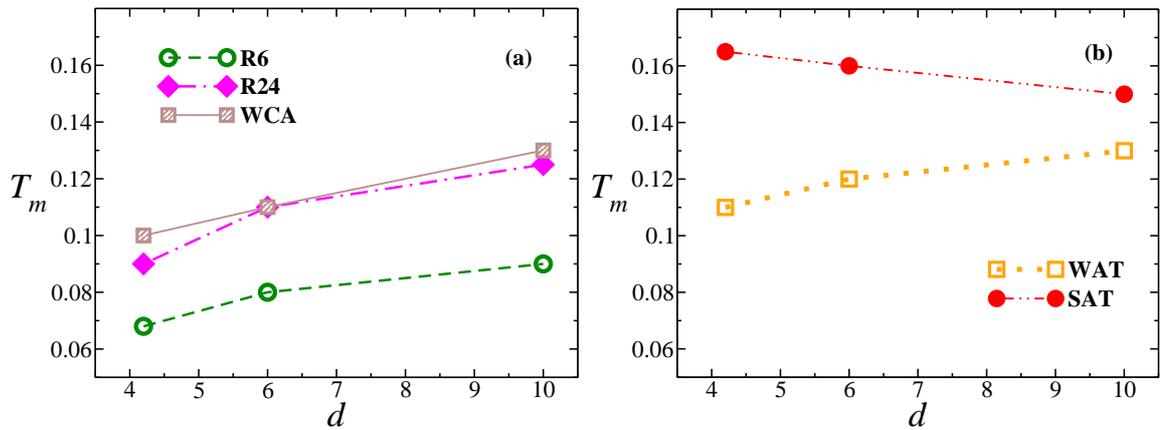


Figura 2.10: Temperatura de solidificação como função da separação d entre as placas para os potenciais (a) repulsivos (R6, R24 e WCA) e (b) atrativos (WAT e SAT). Sistemas a uma densidade $\rho = 0.176$.

A Fig. 2.10 mostra a temperatura de solidificação versus d do sistema para $\rho = 0.176$ para os potenciais (a) repulsivos (R6, R24 e WCA) e (b) atrativos (WAT e SAT). Para temperaturas $T > T_m$, todo o sistema está no estado líquido, enquanto que para $T < T_m$ a cristalização ocorre pelo menos para as camadas de contato. O potencial SAT cristaliza a temperaturas mais elevadas que os outros casos e tem um comportamento peculiar com a distância d entre as placas. A temperatura de cristalização para o potencial SAT aumenta conforme o grau de confinamento cresce (decremento de d), enquanto que para os outros casos observamos o contrário. Este resultado indica que as paredes hidrofílicas tem um efeito de ordenamento do sistema. Nossos resultados estão de acordo com simulações [114, 142] e experimentos [91, 92] para água confinada por nanoporos hidrofóbicos e hidrofílicos e para o metano tipo Lennard-Jones confinado por poros cilíndricos [143].

É interessante comparar os resultados para este modelo confinado com os resultados do sistema *bulk* (não confinado), principalmente no que se refere à cristalização do sistema. Por exemplo, para $\rho = 0.176$, a temperatura de solidificação do *bulk* é aproximadamente $T_m = 0.100$ [144]. Para o confinamento R6, $T_m < 0.090$, para as três separações de placas estudadas, enquanto que para o potencial SAT, $T_m > 0.150$. Isto indica que o *bulk* está entre as situações hidrofóbica e hidrofílica.

2.3.2 Anomalias dinâmica e termodinâmica

Nesta subseção, analisamos o efeito da hidrofobicidade e da separação das placas na localização das anomalias na difusão e na densidade no diagrama de fases pressão-temperatura dos sistemas em questão. A Fig. 2.11 (a) mostra uma comparação entre os deslocamentos quadráticos médios paralelo às placas para $d = 4.2$, $\rho = 0.165$ e $T = 0.250$. O gráfico mostra que a mobilidade do fluido é maior para o confinamento hidrofóbico do que para o hidrofílico. Este resultado é consistente com a formação de camadas ilustrada na Fig. 2.7 (b), que mostra que as interações partícula-parede atrativas formam um espaço vazio com as paredes maior que as interações repulsivas.

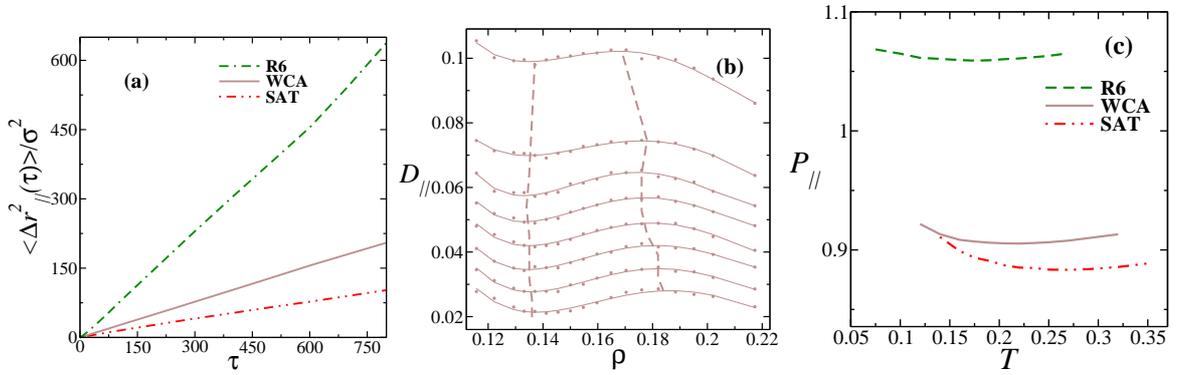


Figura 2.11: Sistema com placas separadas por uma distância $d = 4.2$, densidade $\rho = 0.165$ e temperatura $T = 0.250$. Em (a), temos o deslocamento quadrático médio lateral como função do tempo para os potenciais R6, WCA e SAT. Em (b), mostramos o coeficiente de difusão lateral como função da densidade do sistema para o confinamento WCA a temperaturas fixas de $T = 0.175, 0.190, 0.205, 0.220, 0.235, 0.250, 0.270$ e 0.320 , de baixo para o topo, respectivamente. Também comparamos em (c) a isócora $\rho = 0.165$ no digrama pressão-temperatura para os potenciais R6, WCA e SAT. Os potenciais R24 e WAT são casos intermediários e não são mostrados por simplicidade.

Na Fig. 2.11 (b), o coeficiente de difusão lateral é mostrado como função da densidade para $d = 4.2$ e o potencial WCA, ilustrando a presença de uma região onde a difusão cresce com o crescimento da densidade. Esta região caracteriza um comportamento anômalo na difusão e é delimitada pelas linhas tracejadas. A anomalia na difusão está presente para todas as distâncias de placas estudadas e também para os demais potenciais de interação partícula-parede.

Em seguida, verificamos se os sistemas confinados apresentam TMD. As linhas de TMD podem ser encontradas considerando $(\partial P_{//} / \partial T)_{\rho} = 0$, que corresponde ao mínimo das isócoras. Uma comparação entre a mesma isócora ($\rho = 0.165$) para cada potencial é dada na Fig. 2.11 (c) para $d = 4.2$.

A temperatura de máxima densidade decresce e sua pressão cresce à medida que o sistema se torna mais hidrofóbico. O crescimento da pressão pode ser entendido

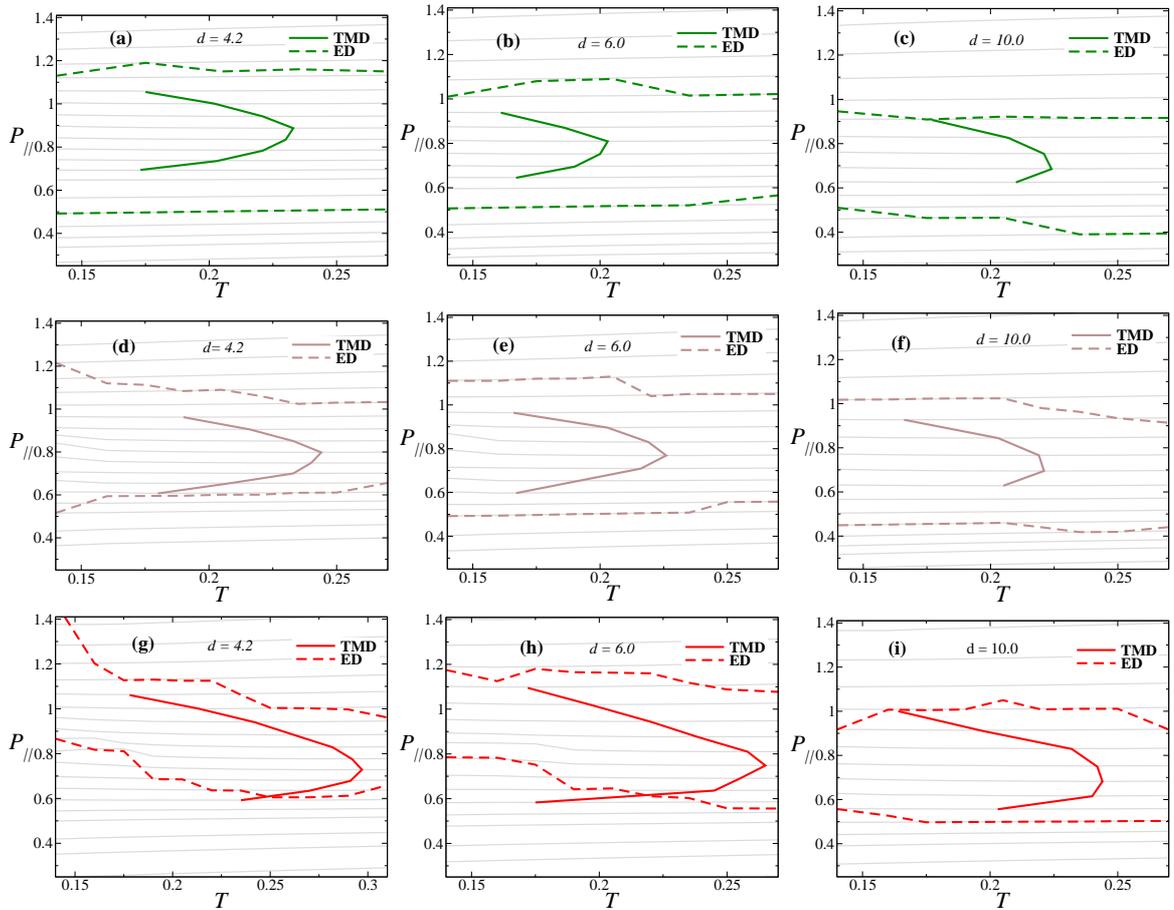


Figura 2.12: Diagramas de fases pressão paralela como função da temperatura para os potenciais (a)-(c) R6, (d)-(f) WCA e (g)-(i) SAT. Para todos os diagramas, a linha sólida representa a linha de TMD e as linhas tracejadas representam os extremos no coeficiente de difusão lateral. O intervalo de densidades de cada diagrama é $0.089 \leq \rho \leq 0.182$ para sistemas a $d = 4.2$, $0.087 \leq \rho \leq 0.176$ para $d = 6.0$ e $0.083 \leq \rho \leq 0.168$ para $d = 10.0$.

em termos do decrescimento do volume efetivo para as placas hidrofóbicas, como mostrado na Fig. 2.7 (b). O decrescimento da TMD com a hidrofobicidade pode ser entendido como segue: em nosso modelo, as duas escalas representam os *clusters* de moléculas ligadas e não-ligadas. À medida que a temperatura cresce, o número de *clusters* de moléculas não-ligadas cresce enquanto que o número de *clusters* com moléculas ligadas decresce. A TMD é a temperatura em que as duas distribuições se tornam equivalentes. No sistema confinado, a repulsão das paredes favorece a escala de moléculas não-ligadas e a TMD aparece para valores menores. A Fig. 2.12 mostra os diagramas de fases pressão paralela como função da temperatura para os potenciais (a)-(c) R6, (d)-(f) WCA e (g)-(i) SAT. As linhas tracejadas compreendem a anomalia na difusão e as linhas sólidas indicam a anomalia na densidade para cada caso. Para todos os sistemas estudados, a hierarquia das anomalias foi observada.

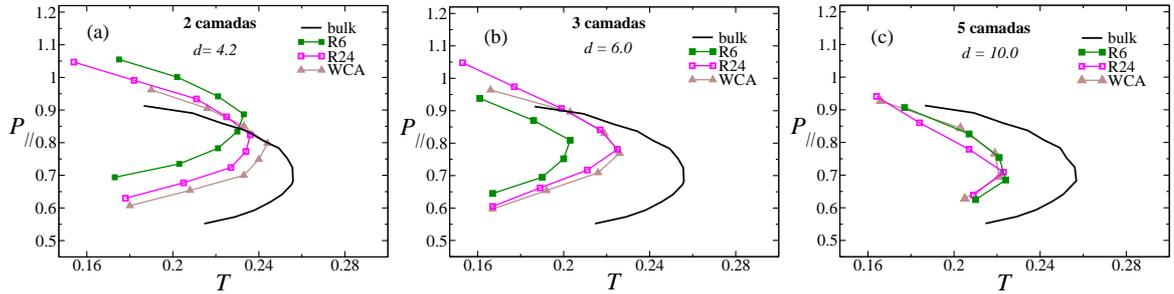


Figura 2.13: Diagramas de fases pressão paralela como função da temperatura ilustrando a linha de TMD para os confinamentos hidrofóbicos R6, R24 and WCA, para (a) $d = 4.2$, (b) $d = 6.0$ e (c) $d = 10.0$.

Confirmando o cenário descrito acima, a Fig. 2.13 ilustra as linhas de TMD para os potenciais de interação partícula-parede hidrofóbicos para (a) $d = 4.2$, (b) $d = 6.0$ e (c) $d = 10.0$. As linhas de TMD são deslocadas para temperaturas menores em relação ao *bulk* conforme a distância entre as placas decresce. Este resultado é consistente com modelos atomísticos [87, 117].

A Fig. 2.14 mostra as linhas de TMD para os potenciais de interação partícula-parede hidrofílicos para diferentes separações de placas. Para estes casos, as linhas de TMD se deslocam para temperaturas maiores quando comparado aos valores do *bulk* conforme a distância entre as placas decresce. Este resultado também é consistente com modelos atomísticos [120].

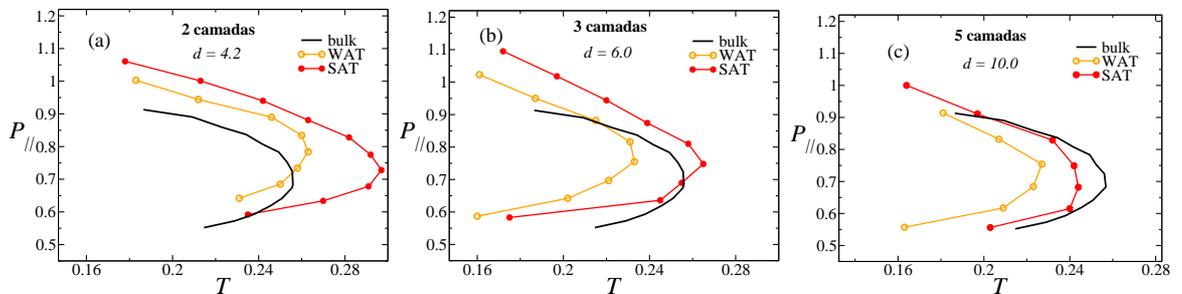


Figura 2.14: Diagramas de fases pressão paralela como função da temperatura ilustrando as linhas de TMD para os confinamentos hidrofílicos WAT and SAT, para (a) $d = 4.2$, (b) $d = 6.0$ e (c) $d = 10.0$.

2.4 Resumo

Neste capítulo, exploramos os efeitos dos diferentes confinamentos hidrofóbicos e hidrofílicos nas propriedades dinâmicas, termodinâmicas e estruturais de um fluido tipo-água. Mostramos que tanto as paredes hidrofóbicas quanto hidrofílicas provocam mudanças na cristalização do sistema e nas localizações da TMD e das temperaturas de extremos na difusão. A cristalização é suprimida pelas paredes hidrofóbicas (potencial

R6), as paredes hidrofílicas promovem a estruturação do fluido para temperaturas mais altas se a parte atrativa das paredes for intensa o suficiente para isto.

Nossos resultados também sugerem que a estruturação em camadas, a cristalização e as anomalias são governadas pela competição entre as duas escalas que caracteriza o nosso modelo e as escalas dos potenciais de interação partícula-parede. Estes resultados são consistentes com modelos atomísticos [87, 109, 114, 119], porém, devido à simplicidade das simulações, somos capazes de explorar uma grande variedade de sistemas para confirmar nossa teoria de que a simples competição entre escalas não só é capaz de reproduzir as anomalias da água, mas também de capturar os efeitos de confinamento nos diagramas de fases. Os resultados apresentados neste capítulo estão resumidos na referência [121].

Capítulo 3

Confinamento por placas rígidas e flutuantes

O objetivo deste capítulo é entender os efeitos da mobilidade da superfície confinante sobre as propriedades termodinâmica, dinâmica e estrutural de um fluido tipo-água. O modelo de fluido é o mesmo usado no capítulo 2, mas as superfícies confinantes são modeladas de duas formas diferentes: placas paralelas fixas, simuladas no *ensemble NVT*, e placas paralelas flutuantes, simuladas no *ensemble NP_⊥T*.

3.1 O modelo

O modelo tipo-água usado neste trabalho é o mesmo usado no capítulo 2. O fluido é formado por N partículas esféricas de diâmetro σ e massa m , que interagem através de um potencial de duas escalas, descrito pela Eq. 2.1. Nos estudos anteriores, estudamos as propriedades dinâmicas, termodinâmicas e estruturais do fluido confinado por duas placas paralelas, rugosas e fixas. Neste estudo, além das placas confinantes serem lisas, elas poderão estar fixas em posições pré-definidas ou então poderão flutuar em torno de uma posição de equilíbrio. Estudaremos o comportamento termodinâmico, dinâmico e estrutural do fluido quando confinado por estes dois tipos de superfícies.

As paredes lisas, diferentemente das rugosas, não apresentam uma estrutura de partículas, mas um campo de forças. A caixa de simulação é um paralelepípedo de dimensão $L_x \times L_y \times L_z$. Os sistemas fluido-parede abordados são ilustrados na Fig. 3.1. Duas paredes são colocadas nos limites da direção z da caixa de simulação: uma placa A no topo e uma placa B na base. Nas simulações de dinâmica molecular a volume constante (*ensemble NVT*) estas placas são mantidas fixas, enquanto que nas simulações de dinâmica molecular realizadas a pressão perpendicular constante (*ensemble NP_⊥T*) as placas flutuam em torno de uma posição média de equilíbrio. Os lados das placas L_x e L_y são mantidos fixos em todas as simulações e definidos como $L_x = L_y = L = 20\sigma$. Os valores de L_z foram obtidos primeiramente usando simulações no *ensemble NP_⊥T*, onde a pressão P_{\perp} (pressão na direção z) é mantida fixa através do

método de Lupkowski e van Smol para paredes confinantes flutuantes [145], conforme mostrado na Fig. 3.1 (a). Os valores de L_z usados na simulações do *ensemble NVT* foram os mesmos valores obtidos para $\langle L_z \rangle$ nas simulações em $NP_\perp T$.

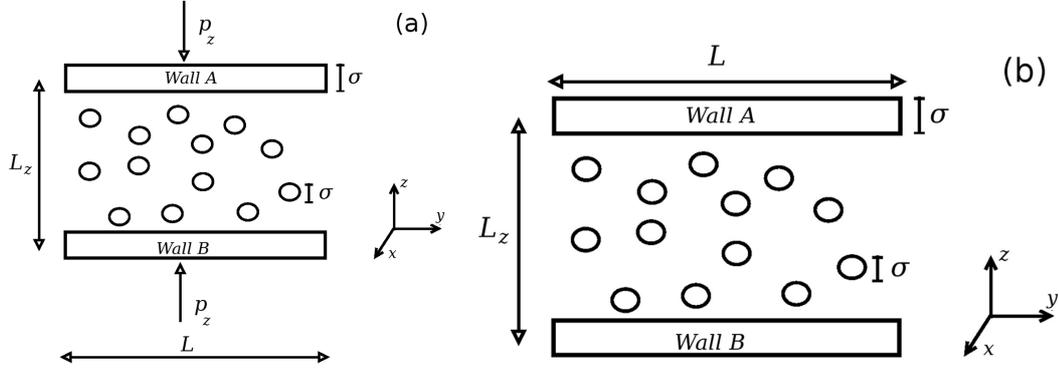


Figura 3.1: Desenho esquemático do sistema formado pelo fluido e pelas paredes. As paredes são separadas por uma distância L_z e possuem um diâmetro igual a σ . O sistema com pressão externa P_\perp fixa e paredes flutuantes é mostrado em (a), enquanto que o sistema com paredes fixas em (b).

Para representar a interação puramente repulsiva entre fluido e parede, usamos o potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [138], que pode ser escrito conforme Eq. 3.1.

$$U^{\text{WCA}}(z_{ij}) = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(z_{ij}) - U_{\text{LJ}}(z_c), & z_{ij} \leq z_c, \\ 0, & z_{ij} > z_c. \end{cases} \quad (3.1)$$

Aqui, U_{LJ} é um potencial Lennard-Jones (LJ) 12-6 e $z_c = 2^{1/6}\sigma$ é o raio de corte usual para o potencial WCA. Além disso, o termo z_{ij} mede a distância entre a parede na posição j e a coordenada z da partícula i do fluido.

3.2 Métodos e detalhes computacionais

O fluido foi confinado por dois tipos de superfícies: flutuantes e fixas. Para o caso de confinamento por superfícies flutuantes, as propriedades do sistema foram evoluídas com simulações de dinâmica molecular com número de partículas N , pressão perpendicular P_\perp e temperatura T constantes (*ensemble NP_⊥T*) usando o método de Lupkowski e van Smol [145]. Nesta técnica, cada parede tem liberdade translacional na direção de confinamento e atua como um pistão no sistema, onde uma força constante controla a pressão na direção z .

A força resultante para uma partícula tipo água neste sistema confinado pode ser escrita como

$$\vec{F}_R = -\vec{\nabla}U + \vec{F}_{iwA}(\vec{r}_{iA}) + \vec{F}_{iwB}(\vec{r}_{iB}), \quad (3.2)$$

onde $\vec{F}_{iwA(B)}$ indica a interação entre a partícula i e o pistão $A(B)$. Como as paredes são dependentes do tempo e não fixas, temos que resolver as equação de movimento para A e B ,

$$m_w \vec{a}_A = P_\perp S_w \vec{n}_A - \sum_{i=1}^N \vec{F}_{iwA}(\vec{r}_{iA}) \quad (3.3)$$

e

$$m_w \vec{a}_B = P_\perp S_w \vec{n}_B - \sum_{i=1}^N \vec{F}_{iwB}(\vec{r}_{iB}), \quad (3.4)$$

respectivamente, onde m_w é a massa do pistão, P_\perp é a pressão perpendicular às placas aplicada no sistema, S_w é a área do pistão e \vec{n}_A é um vetor unitário positivo na direção z , enquanto que \vec{n}_B é um vetor unitário negativo. Ambos os pistões (A e B) tem massa $m_w = m = 1$, largura σ e área igual a $S_w = L^2$.

Nas simulações com placas flutuantes, a pressão perpendicular do sistema foi variada de $P_\perp \sigma^3 / \varepsilon = 0.1$ a $P_\perp \sigma^3 / \varepsilon = 4.5$, com $\delta P_\perp \sigma^3 / \varepsilon = 0.1$. Para cada pressão, o sistema atingiu o equilíbrio a diferentes distâncias médias entre paredes, $\langle L_z \rangle$.

Os sistemas com placas fixas foram evoluídos no *ensemble NVT*, onde o número de partículas N , o volume V e a temperatura T são mantidos fixos. Os valores de $\langle L_z \rangle$ obtidos no *ensemble NP_⊥T* foram os mesmos valores usados como distância fixa para as simulações no *ensemble NVT*.

Em ambos os *ensembles*, a temperatura do sistema foi mantida fixa usando o termostato de Nosé-Hoover com parâmetro de acoplamento $Q = 2$. Três valores de temperatura foram escolhidos: um acima da região onde a difusão e a densidade do fluido apresentam comportamentos anômalos, $T = 0.5$, um segundo e um terceiro valores dentro desta região anômala, $T = 0.25$ e $T = 0.15$ [128]. Condições periódicas de contorno foram aplicadas nas direções x e y . As equações de movimento das partículas do fluido foram integradas usando o algoritmo de Verlet, com um passo de tempo de $\delta\tau = 0.005$ em unidades de LJ. A interação partícula-partícula (Eq. (2.1)) tem um raio de corte de $r_{\text{cut}}/\sigma = 3.5$. O número de partículas foi fixado em $N = 500$.

A configuração inicial do sistema foi obtida gerando partículas aleatoriamente no espaço entre as placas, que possuem tamanho fixo de $L_z = 20\sigma$, tanto para sistemas com placas flutuantes quanto para sistemas com placas fixas. Para o confinamento por placas flutuantes, simulamos 5×10^5 passos garantir a equilibração do sistema, seguido por 5×10^6 passos de simulação para a obtenção dos resultados. O tempo de equilibração é necessário para garantirmos que os pistões irão encontrar uma posição de equilíbrio para valores fixos de P_\perp . Para os sistemas com placas fixas, usamos 1×10^6 passos de simulação para obtermos o estado de equilíbrio dos sistemas, seguido por 2×10^6 passos para obtenção das quantidades físicas de interesse.

Para o cálculo do coeficiente de difusão lateral, $D_{||}$, usamos a Eq. 2.13. Dependendo da lei de escala entre $\langle \Delta r_{||}^2 \rangle$ e τ no limite $\tau \rightarrow \infty$, diferentes mecanismos de difusão podem ser identificados. Quando a relação entre $\langle \Delta r_{||}^2 \rangle$ e τ é linear, a difusão é do tipo Fick [146, 147]. A estrutura dos sistemas será analisada através do perfil

de densidade transversal e pela função de distribuição radial lateral, definida pela Eq. 2.14. A pressão perpendicular P_{\perp} para os sistemas com placas fixas foi calculada através da Eq. 2.11.

As unidades de todas as grandezas físicas são as mesmas tratadas no capítulo 2, conforme Eqs. 2.15 e 2.16. Novamente omitiremos o símbolo * para simplificar a apresentação dos resultados.

3.3 Resultados

3.3.1 Formação de camadas e difusão

Primeiramente iremos entender os efeitos que a mobilidade tem sobre a dinâmica do sistema, através da análise do coeficiente de difusão, que pode ser obtido pela Eq. (2.13).

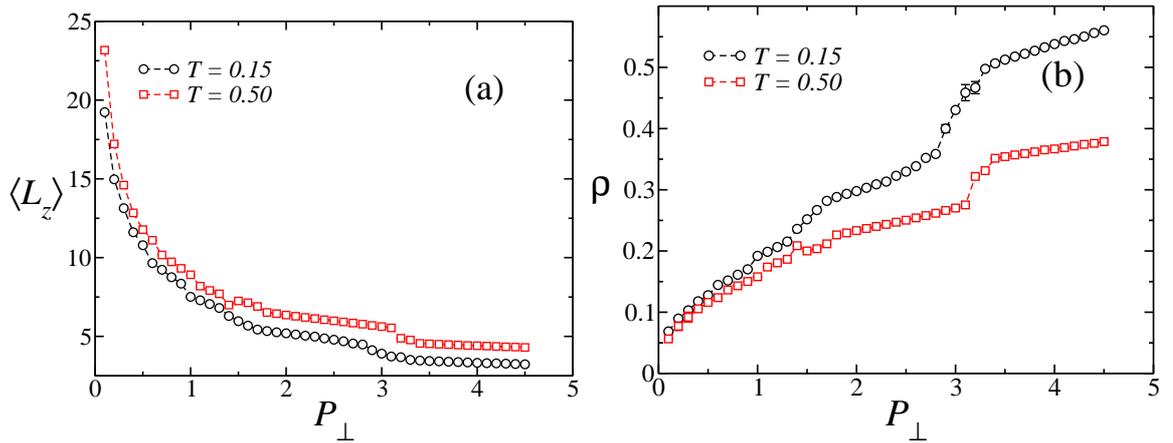


Figura 3.2: (a) Distância média $\langle L_z \rangle$ entre as paredes flutuantes e (b) densidade ρ como função da pressão P_{\perp} aplicada pelas paredes na direção z para diferentes valores de temperatura, para sistemas com placas flutuantes. As barras de erro são os desvios do valor médio obtido.

As Figs. 3.2 (a) e (b) mostram a separação $\langle L_z \rangle$ entre as placas e a densidade ρ como função da pressão perpendicular entre as placas flutuantes. Tendo em vista que ρ e $\langle L_z \rangle$ estão relacionadas, as duas quantidades apresentam comportamentos similares, com pequenos saltos para certos valores de P_{\perp} . Os valores médios obtidos nas simulações de placas flutuantes foram usados nas simulações de placas fixas.

O aumento da pressão provoca uma diminuição do valor de $\langle L_z \rangle$, sendo este efeito mais intenso para temperaturas mais baixas. Podemos entender este comportamento como consequência da competição entre a pressão externa empurrando as placas e a força oposta gerada pelas partículas do fluido colidindo com as mesmas. Considerando que a velocidade média das partículas na direção z é $0.5m\langle v_z \rangle^2 = 0.5k_B T$, a pressão irá agir de maneira mais intensa quando o sistema estiver a temperaturas mais

baixas. Para maiores valores de temperatura, a força externa será facilmente compensada pelas colisões das partículas. Os saltos observados na densidade do sistema podem ser relacionados com as mudanças estruturais do fluido confinado. Conforme crescemos a pressão e decrescemos o espaço acessível para o fluido, a conformação das partículas e sua estrutura são deslocadas, levando o sistema a uma abrupta mudança no número de camadas entre as placas.

Para ilustrar o número de camadas observados nos dois tipos de confinamento, mostramos nas Figs. 3.3 (a) e (b) o número de camadas de partículas como função da separação das placas para placas flutuantes e fixas, respectivamente. Em ambos os casos, para grandes valores de L_z , o fluido apresenta a formação de camadas de contato e um comportamento tipo líquido no centro, conforme já esperado para sistemas confinados por superfícies hidrofóbicas [148]. Quando o sistema apresenta esta estruturação, assumimos que o fluido possui estruturação do tipo *bulk* e representamos esta situação por um valor de zero na Fig. 3.3. Conforme a separação das placas decresce, observamos a formação de camadas.

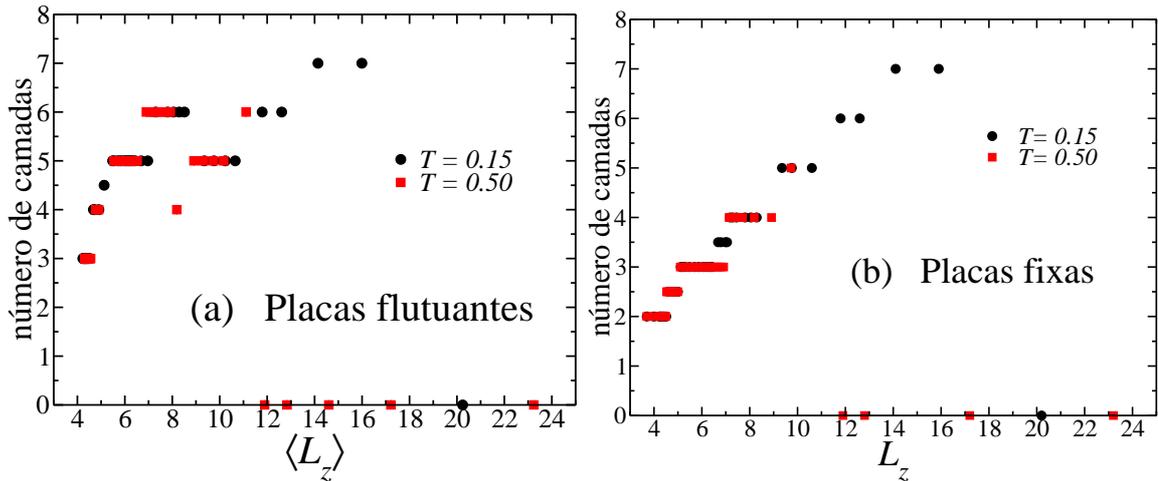


Figura 3.3: Número de camadas como função de (a) $\langle L_z \rangle$ para placas flutuantes e como função de (b) L_z para placas fixas, a diferentes valores de temperatura. Zero camadas indica um comportamento tipo *bulk*.

Para sistemas confinados por placas flutuantes, a formação de camadas não é monotônica com a separação média das placas, ou seja, o aumento do valor de $\langle L_z \rangle$ não necessariamente significa a formação de mais camadas de partículas. Pela Fig. 3.3 (a), para $T = 0.150$, por exemplo, vemos que o sistema forma seis camadas de partículas com $\langle L_z \rangle = 8$ e apenas cinco com $\langle L_z \rangle = 10$. O número de camadas cresce de 4 para 6 ou 7 camadas quando $\langle L_z \rangle \approx 7.5$. Para entendermos este efeito, devemos considerar que a formação de camadas é um efeito decorrente principalmente do grau de confinamento. Entretanto, diferentes modelos (interação partícula-partícula) levam a distintas formações de camadas e estrutura das partículas [149]. Podemos identificar regimes em que as partículas estão localizadas a uma distância igual a 2

(segunda escala), onde a contribuição entálpica na energia do sistema é dominante. A perda de energia cinética devido a flutuação das paredes permite a acomodação das partículas a distâncias menores, com formação de sub-camadas, favorecendo a contribuição entálpica na energia livre do sistema.

Entretanto, para os sistemas confinados por placas fixas, a formação de camadas é monotônica com L_z (Fig. 3.3 (b)). Nestas situações, o aumento de L_z implica em um aumento do número de camadas de partículas formadas entre as placas. Sendo assim, não só o potencial de interação é fundamental para a estruturação do sistema, mas também a geometria da superfície confinante e a forma com que esta interage com o fluido.

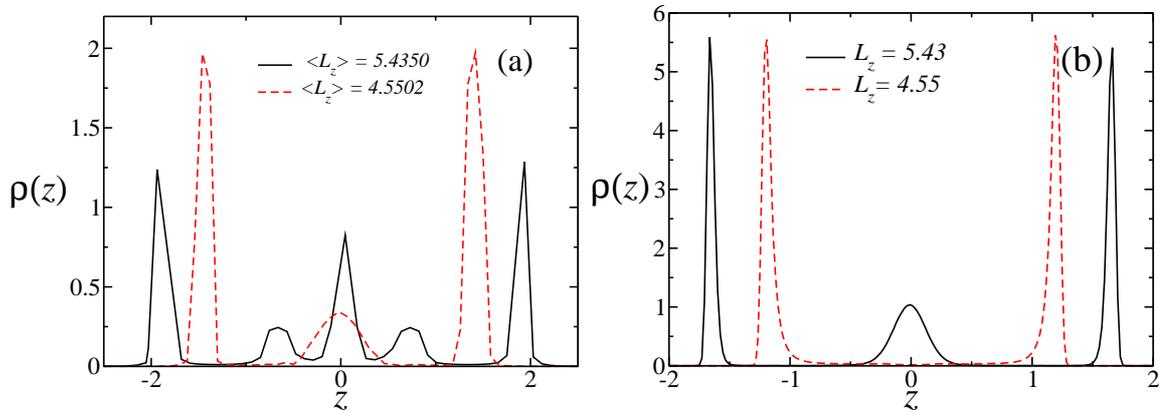


Figura 3.4: Perfil de densidade transversal para $L_z = 4.55$ e $L_z = 5.43$ para (a) placas flutuantes e (b) placas fixas. Ambos as situações estão a uma temperatura de $T = 0.150$.

Como exemplo, mostramos na Fig. 3.4 (a) os perfis de densidade transversal para placas flutuantes e separações médias das placas de $\langle L_z \rangle = 5.43$ e $\langle L_z \rangle = 4.55$. Para uma melhor compreensão, os perfis de densidade foram normalizados, tal como $\sigma^2 \int \rho(z) dz = 1$. Os sistemas apresentaram a formação de 5 camadas para $\langle L_z \rangle = 5.43$ e 3 camadas para $\langle L_z \rangle = 4.55$. Na Fig. 3.4 (b) mostramos os respectivos resultados obtidos para placas fixas, com os mesmos valores de L_z . Obtivemos 3 camadas de partículas para $L_z = 5.43$ e 2 camadas de partículas para $L_z = 4.55$.

O número de camadas é dependente da distância entre as placas e da temperatura do sistema. A formação de camadas em sistemas confinados por placas é esperada quando o confinamento se torna mais intenso. Trabalhos prévios [149–151] mostram que, quando a estrutura confinante é rígida, este fluido assume uma estrutura onde a distância média entre as camadas na direção de confinamento é de aproximadamente 2. Este valor é uma distância característica do referido potencial de duas escalas (Eq. 2.1), que minimiza a energia do sistema. Entretanto, para os sistemas com placas flutuantes, nossas simulações mostram que esta distância característica passa a ser 1, o que corresponde à distância da primeira escala do potencial de interação partícula-partícula. Na situação ilustrada na Fig. 3.4 (a), a distância

de separação de camadas pode inclusive assumir valores menores que 1. Tais valores são energeticamente desfavoráveis para o fluido e este comportamento não usual é responsável pelo perfil não monotônico do número de camadas como função de $\langle L_z \rangle$ no confinamento por placas flutuantes. Já no caso do confinamento por placas fixas, este comportamento não usual não é observado e, conseqüentemente, a formação de camadas aumenta monotonicamente com L_z .

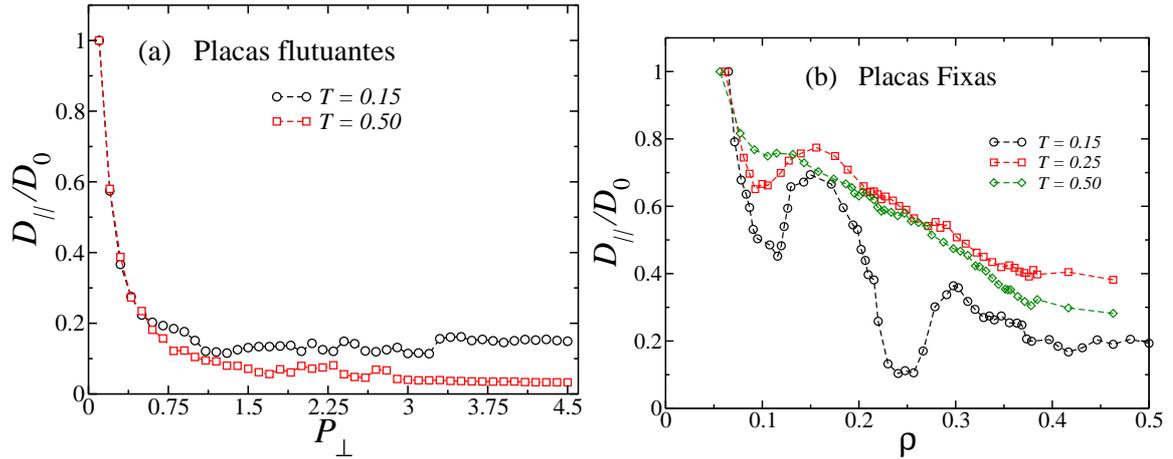


Figura 3.5: Coeficiente de difusão $D_{||}$ em função (a) da pressão perpendicular para sistemas confinados por placas flutuantes e (b) da densidade para sistemas confinados por placas fixas.

Sabemos da literatura que o comportamento estrutural e dinâmico de fluidos modelados por potenciais esfericamente simétricos de duas escalas estão relacionados entre si [129, 149, 152]. O entendimento das propriedades dinâmicas destes sistemas é feito pela análise do deslocamento quadrático médio na direção lateral das placas, $\Delta r_{||}^2$, de onde se pode obter o coeficiente de difusão $D_{||}$ através da relação de Einstein (Eq. 2.13). O comportamento de $D_{||}$ como função da pressão perpendicular é mostrado na Fig. 3.5 (a) para placas flutuantes e como função da densidade do sistema para placas fixas na Fig. 3.5 (b). Para mantermos os gráficos das diferentes temperaturas na mesma escala, definimos D_0 como o valor do coeficiente de difusão para a menor pressão de cada isoterma.

Para placas flutuantes (Fig. 3.5 (a)), $D_{||}$ decresce monotonicamente com P_{\perp} , havendo uma saturação quando o fluido assume uma estruturação de camadas (altas pressões). Além disso, $D_{||}$ exibe uma pequena flutuação, o que pode ser relatado com a mudança do número de camadas do fluido confinado. Esta rápida saturação e a contínua e suave forma da curva de $D_{||}$ reforça nossa ideia de que as paredes flutuantes favorecem o fluido a assumir uma determinada estrutura que colabora com o crescimento da entalpia e o decrescimento da entropia do sistema. Conforme observamos, este resultado não apresenta dependência com a temperatura do sistema, uma vez que o comportamento qualitativo é o mesmo para todas as temperaturas estudadas.

Para placas fixas (Fig. 3.5 (a)), $D_{||}$ apresenta uma região de crescimento com ρ , o que caracteriza um comportamento anômalo na dinâmica do sistema. Este comportamento anômalo é observado no sistema *bulk* deste modelo [128] e demonstra ser bastante dependente da geometria confinante. A anomalia na difusão é observada para modelos atomísticos de água confinada por placas hidrofóbicas [153] e nanotubos [147, 154]. Também é observada em modelos esfericamente simétricos para fluidos tipo água confinados por nanotubos [151]. Nossos resultados indicam que a anomalia na difusão desaparece em fluidos tipo água quando o confinamento se dá por paredes flutuantes.

3.3.2 Análise termodinâmica

Transição de fase de superfície para placas fixas

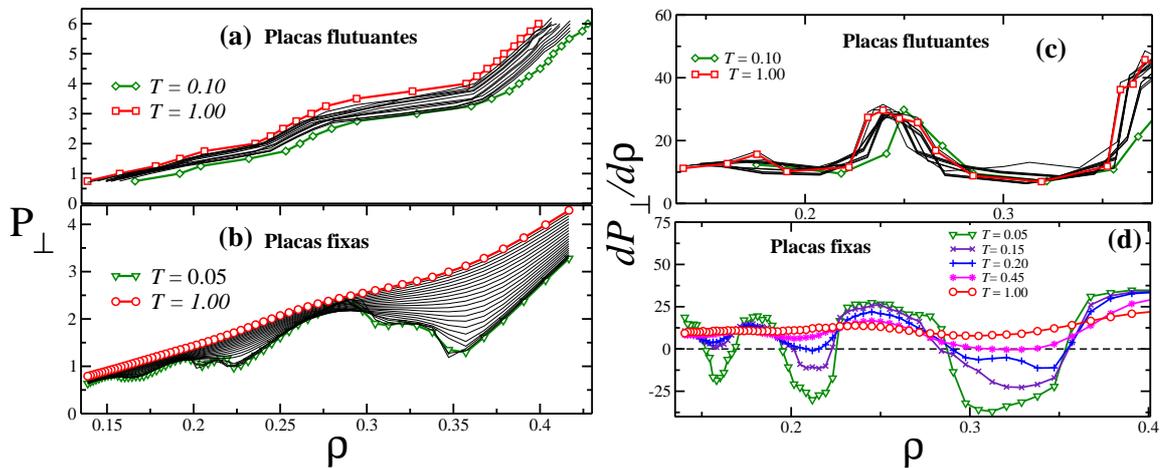


Figura 3.6: Pressão perpendicular como função da densidade do fluido para (a) placas flutuantes e (b) placas fixas para vários valores de temperatura. Por simplicidade, destacamos apenas os valores mais alto e mais baixo de temperatura. Derivada da pressão perpendicular em relação à densidade para diferentes temperaturas para (c) placas flutuantes e (d) placas fixas.

Com o objetivo de entendermos as propriedades termodinâmicas do fluido, analisamos o diagrama de fases $P_{\perp} \times \rho$ para os dois tipos de confinamento. A Fig. 3.6 mostra a pressão na direção perpendicular às placas como função da densidade do sistema para várias temperaturas. Para os sistemas com placas flutuantes, todas as isothermas apresentam um comportamento monotônico de P_{\perp} como função de ρ . Entretanto, para os sistemas com placas fixas, a pressão P_{\perp} apresenta um comportamento monotônico com ρ apenas para temperaturas acima de $T_{c3} = 0.45$. Abaixo desta temperatura, um comportamento não monotônico é observado. As isothermas para $T < T_{ci}$ mostram um *loop* de van der Waals, característico de uma transição de fase de primeira ordem.

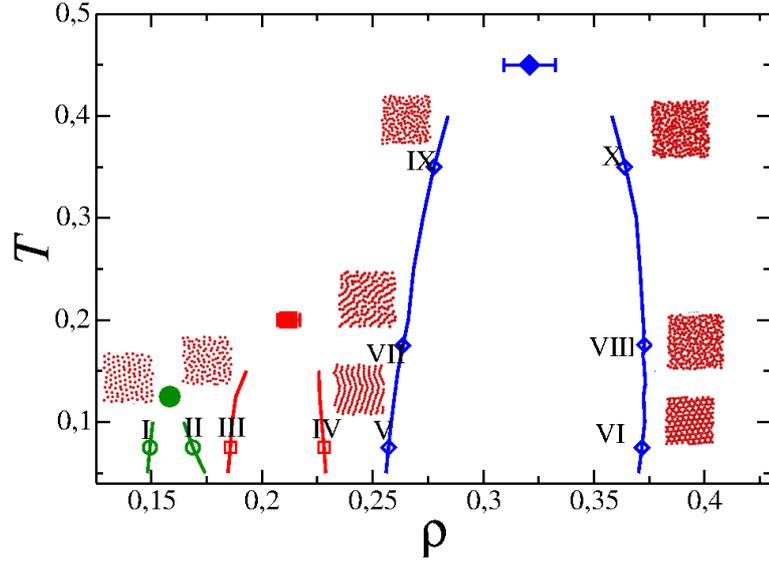


Figura 3.7: Temperatura como função da densidade do sistema para as três regiões de coexistência e pontos críticos: ($T_{c1} = 0.125$, $P_{\perp,c1} = 0.782$, $\rho_{c1} = 0.158$) (esfera), ($T_{c2} = 0.2$, $P_{\perp,c2} = 1.170$, $\rho_{c2} = 0.212$) (quadrado) e ($T_{c3} = 0.45$, $P_{\perp,c3} = 2.235$, $\rho_{c3} = 0.321$) (diamante). Os pontos I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX e X ilustram as densidades de coexistência $\rho_I = 0.1493$, $\rho_{II} = 0.1687$, $\rho_{III} = 0.1856$, $\rho_{IV} = 0.228$, $\rho_V = 0.2566$ e $\rho_{VI} = 0.377$ para $T = 0.075$, $\rho_{VII} = 0.265$ e $\rho_{VIII} = 0.373$ para $T = 0.175$ e $\rho_{IX} = 0.277$ e $\rho_X = 0.364$ para $T = 0.350$.

Para os sistemas confinados por placas flutuantes, a derivada da pressão perpendicular em relação a densidade do sistema é sempre positiva, como mostra a Fig. 3.6 (c). Para o confinamento com placas fixas, a derivada é positiva apenas para as isotermas $T > T_{c3}$. Para temperaturas abaixo de T_{c3} , a função torna-se negativa para várias densidades, como ilustra a Fig. 3.6 (d). Esta figura identifica três transições de fase de primeira ordem. As densidades nas coexistências de fase podem ser obtidas por construção de Maxwell. Estas três regiões de coexistência terminam em três pontos críticos, que podem ser identificados pela derivada segunda $d^2P_{\perp}/d\rho^2 = 0$. As regiões de coexistência e os três pontos críticos são ilustrados na Fig. 3.7. Os números de I a X indicam diferentes fases observadas nas transições evidenciadas pela Figs. 3.6.

A Fig. 3.8 caracteriza os pontos I e II da Fig. 3.7, com densidades $\rho_I = 0.1493$ e $\rho_{II} = 0.1687$ para uma temperatura de $T = 0.075$. Em (a), mostramos os perfis de densidade transversal, onde é possível verificar que os sistemas com ρ_I e ρ_{II} formam cinco e quatro camadas de partículas, respectivamente. Em (b), apresentamos as respectivas $g_{||}(r_{||})$, ambas características de fases líquidas. Para distinguir estas fases, mostramos em (c) suas fotografias da camada de contato depois de equilibrado o sistema. Verificamos que a transição definida a baixos valores de densidade está ocorrendo entre um líquido desestruturado (ρ_I) e um líquido dimérico (ρ_{II}).

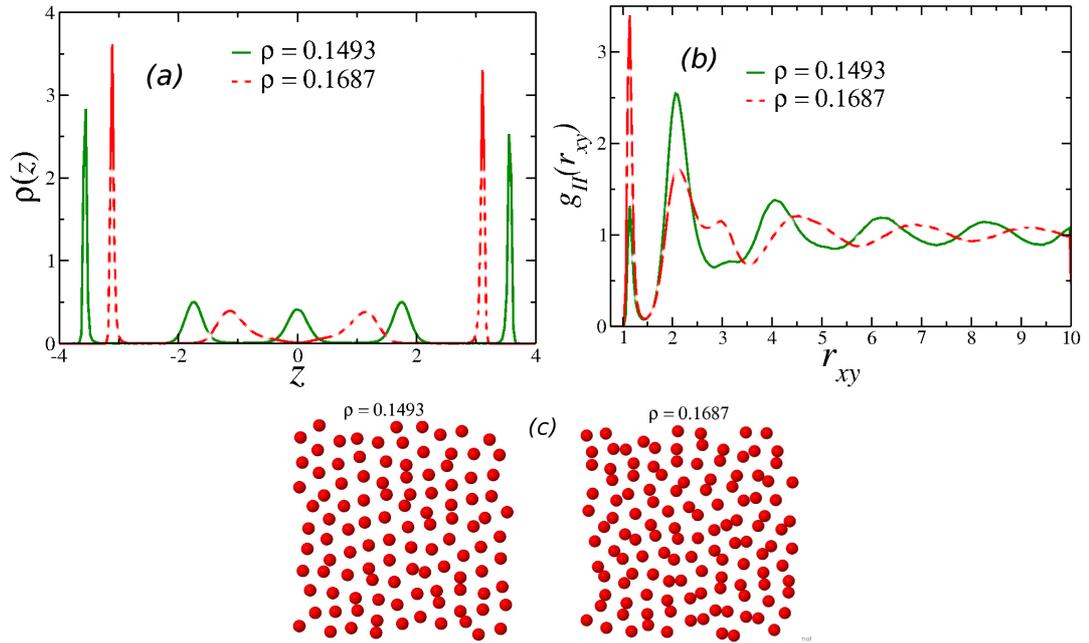


Figura 3.8: Análise dos pontos I ($\rho_I = 0.1493$) e II ($\rho_{II} = 0.1687$) da Fig. 3.7 a $T = 0.075$. (a) Perfil de densidade transversal, (b) funções de distribuição radial lateral e (c) fotografia das camadas de contato.

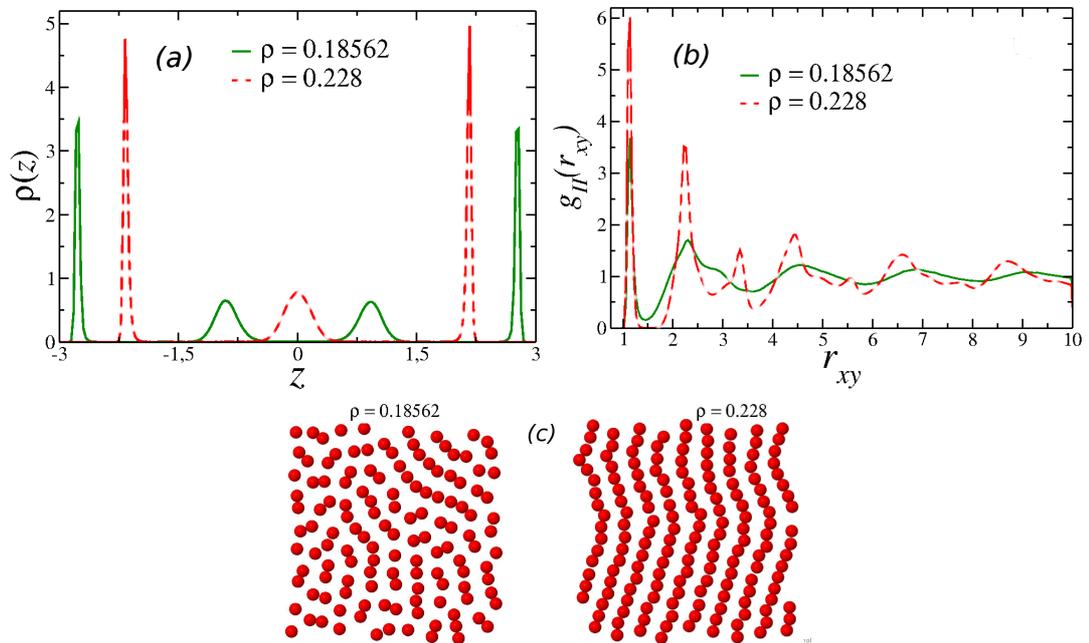


Figura 3.9: Análise dos pontos III ($\rho_{III} = 0.18562$) e IV ($\rho_{IV} = 0.228$) da Fig. 3.7 a $T = 0.075$. (a) Perfil de densidade transversal, (b) funções de distribuição radial lateral e (c) fotografia das camadas de contato.

Para caracterizar a transição a densidades intermediárias, mostramos os resultados dos pontos III e IV na Fig. 3.9, para densidades $\rho_{III} = 0.18562$ e $\rho_{IV} = 0.228$ a uma temperatura de $T = 0.075$. Nesta região do diagrama de fases, há a formação de 4 e 3 camadas de partículas para as densidades ρ_{III} e ρ_{IV} , respectivamente, conforme mostrado em (a). As $g_{||}(r_{||})$ e as correspondentes fotografias das camadas de contato são ilustradas em (b) e (c), respectivamente. Para ρ_{III} , obtemos novamente um líquido dimérico, enquanto que para ρ_{IV} , observamos uma fase caracterizada por linhas.

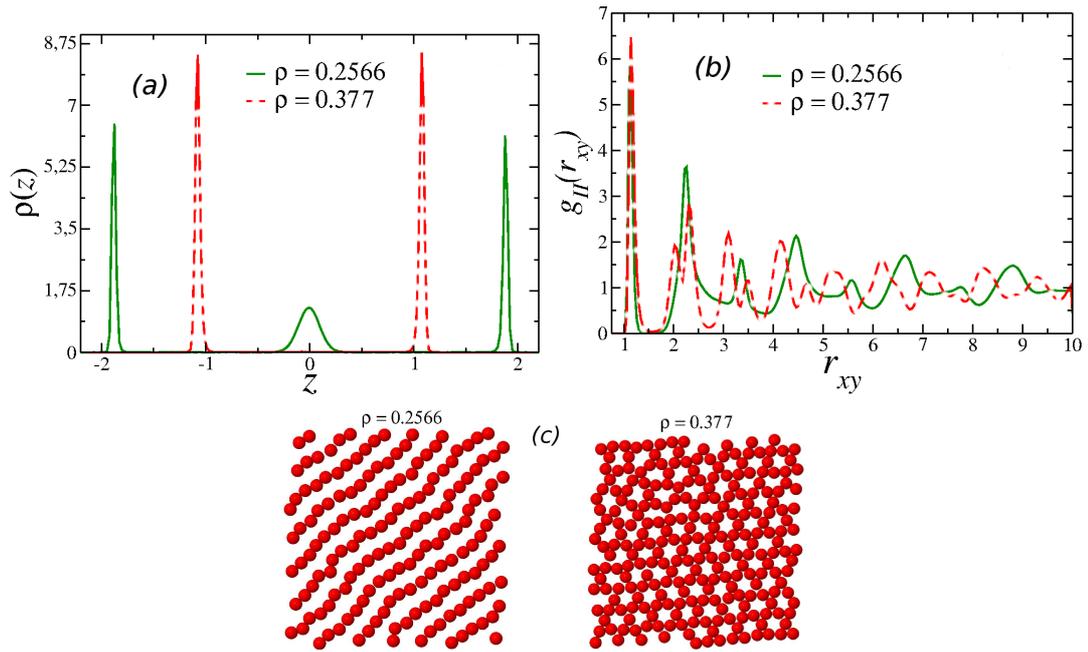


Figura 3.10: Análise dos pontos V ($\rho_V = 0.2566$) e VI ($\rho_{VI} = 0.377$) da Fig. 3.7 a $T = 0.075$. (a) Perfil de densidade transversal, (b) funções de distribuição radial lateral e (c) fotografia das camadas de contato.

Para altas densidades, fixando a temperatura em $T = 0.075$, encontramos os resultados ilustrados na Fig. 3.10. Em (a), os perfis de densidade transversal mostram que o sistema está transicionando de três camadas ($\rho_V = 0.2566$) para duas camadas ($\rho_{VI} = 0.377$). Ambas as $g_{||}(r_{||})$ mostradas em (b) são típicas de estruturas sólidas/amorfas. As fotografias das respectivas camadas de contato são mostradas em (c), onde é possível verificar novamente a fase de partículas estruturadas em linhas (ρ_V) e uma fase de sólido hexagonal (ρ_{VI}).

Para evitar erros na identificação das fases, também analisamos o comportamento dos deslocamentos quadráticos médios dos pontos III, IV, V e VI, conforme indicado na Fig. 3.11. Observamos que a fase líquida estruturada, representada pelo ponto III ($\rho_{III} = 0.18562$) apresenta difusão diferente de zero, o que confirma sua característica líquida. Entretanto, as fases representadas pelos pontos IV ($\rho_{IV} = 0.228$) e V ($\rho_V = 0.2566$) apresentam uma difusão maior ainda. Portanto, considerando que

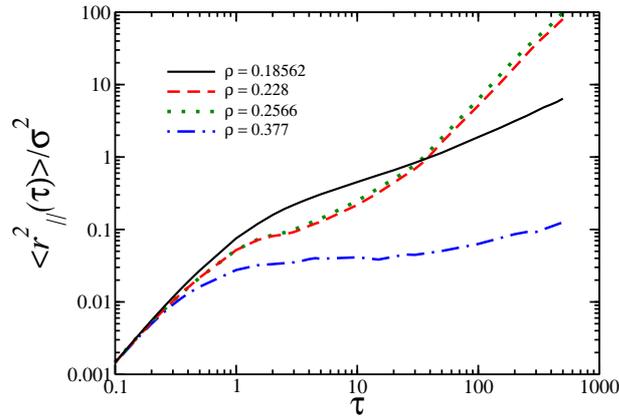


Figura 3.11: Deslocamento quadrático médio na direção paralela às placas como função do tempo de simulação para as densidades correspondentes aos pontos III, IV, V and VI ($T = 0.075$).

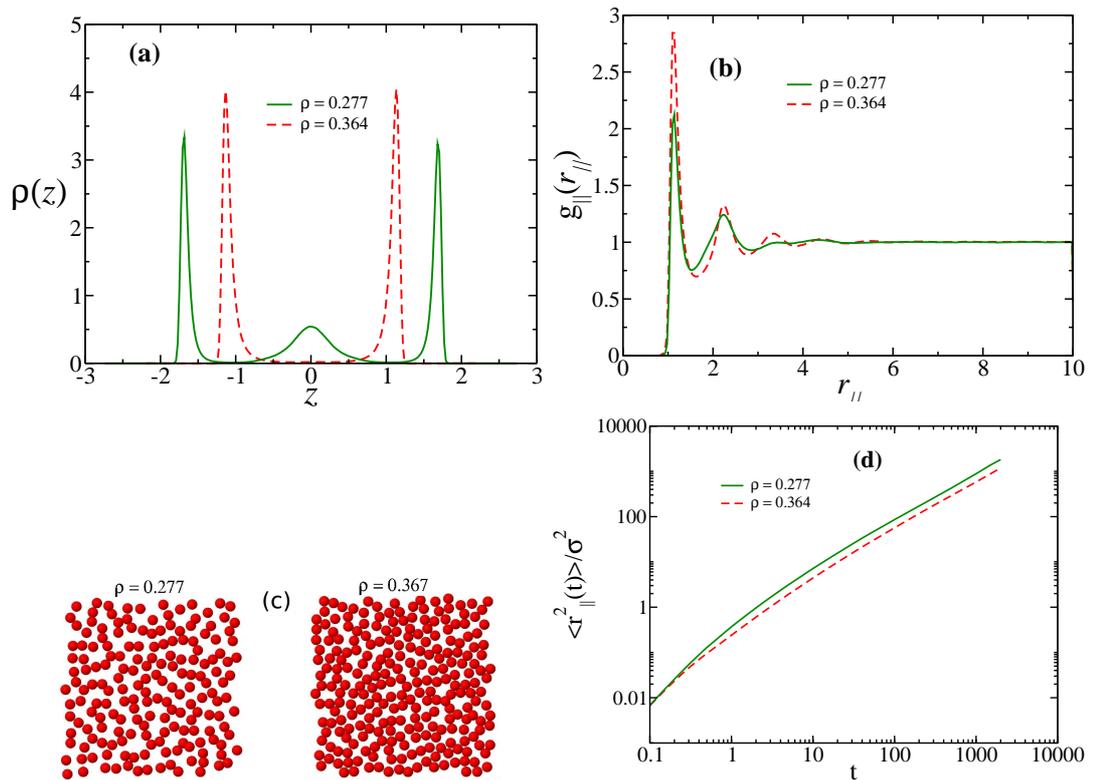


Figura 3.12: Análise dos pontos IX ($\rho_{IX} = 0.277$) e X ($\rho_X = 0.364$) da Fig. 3.7 a $T = 0.350$. (a) Perfil de densidade transversal, (b) funções de distribuição radial lateral, (c) fotografia das camadas de contato e (d) deslocamento quadrático médio lateral em função do tempo de simulação.

fases sólidas apresentam difusão próxima de zero, as fases IV e V não podem ser classificadas como sólidas. Neste sentido, uma vez que as partículas estão dispostas em linhas bem estruturadas e apresentam difusão diferente de zero, é adequado classificar as fases IV e V como sendo do tipo líquido-cristal. A fase representada pelo ponto VI ($\rho_{VI} = 0.377$), entretanto, além de ter uma estrutura típica de sólido, também apresenta uma difusão muito pequena, o que confirma sua natureza sólida hexagonal.

As fases líquido-cristal e sólido hexagonal, que caracterizaram a transição a baixas temperaturas, apresentaram mudanças estruturais significativas com o aumento da temperatura. Os pontos VII e VIII, situados nas linhas de coexistência da Fig. 3.7, tem características de líquidos estruturados e não mostraremos por simplicidade. Conforme a temperatura aumenta ainda mais, estes líquidos ficam mais desordenados e resultam em dois líquidos de densidades diferentes. Para ilustrar esta situação, mostramos na Fig. 3.12 os resultados obtidos para os pontos IX e X, com densidades $\rho_{IX} = 0.277$ e $\rho_X = 0.364$, a uma temperatura de $T = 0.350$. Em (a) mostramos os perfis de densidade transversal, em (b) as $g_{||}(r_{||})$, em (c) as fotografias da camada de contato e em (d) os deslocamentos quadráticos médios para as duas densidades consideradas. Os resultados mostram claramente que as duas fases representam líquidos de densidades diferentes. Esta transição entre os dois líquidos termina no ponto crítico líquido-líquido ilustrado pelo diamante azul na Fig. 3.7.

Estas transições de fases e os respectivos pontos críticos são importantes porque acontecem em um fluido puramente repulsivo e em um sistema quase bidimensional. Além disso, só acontecem para sistemas confinados por placas fixas, o que evidencia a importância do tipo de confinamento sobre as propriedades do sistema.

Transição de fase e superdifusão para placas flutuantes

A transição estrutural que vimos na seção anterior é característica apenas do confinamento por placas fixas. Entretanto, quando o fluido é confinado por placas flutuantes sob altas pressões, comportamentos inusitados também são observados. A Fig. 3.13 mostra o diagrama de fases da densidade média do sistema como função da temperatura para isobáricas (pressão perpendicular constante) de $P_{\perp} = 7.0, 8.0, 9.0$ e 10.0 . Para pequenos valores de pressão, a densidade como função da temperatura do sistema não varia significativamente, como acontece com $P_{\perp} = 7.0$. Este comportamento está de acordo com nossos resultados prévios [122], que indicam que a densidade varia suavemente com a temperatura para $P_{\perp} \leq 6.0$. Entretanto, para pressões maiores ($P_{\perp} \geq 8.0$), observamos uma transição de baixa densidade, $\rho \approx 0.45$, para alta densidade, $\rho \approx 0.60$, conforme a temperatura varia. Esta descontinuidade acontece em $T = 0.045$ para $P_{\perp} = 8.0$ e 9.0 e em $T = 0.050$ para $P_{\perp} = 10.0$.

Esta transição está diretamente relacionada com a formação de camadas. Fluidos confinados em nanoestruturas tendem a formar camadas [155], como recentemente foi observado em experimentos para água confinada em nanoporos de sílica [156]. O número de camadas formado depende da geometria e do tamanho do meio confi-

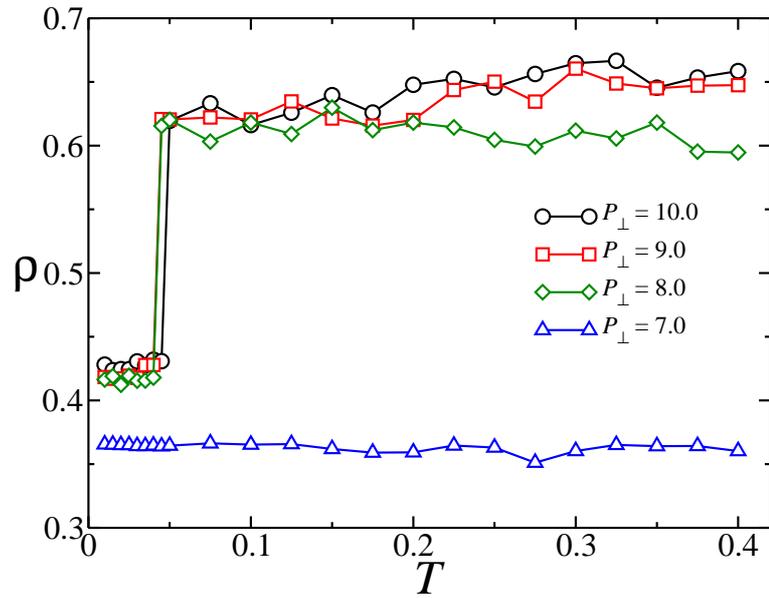


Figura 3.13: Diagrama de fase $\rho \times T$ do sistema confinado por placas flutuantes para diferentes curvas isobáricas: $P_{\perp} = 7.0, 8.0, 9.0$ e 10.0 . As barras de erro são menores que os pontos simulados.

nante [122, 149, 151]. Considerando que o número de partículas em nossos sistemas é fixo, a mudança de densidade observada na Fig. 3.13 implica em uma mudança na distância média entre as placas e conseqüentemente no número de camadas formado.

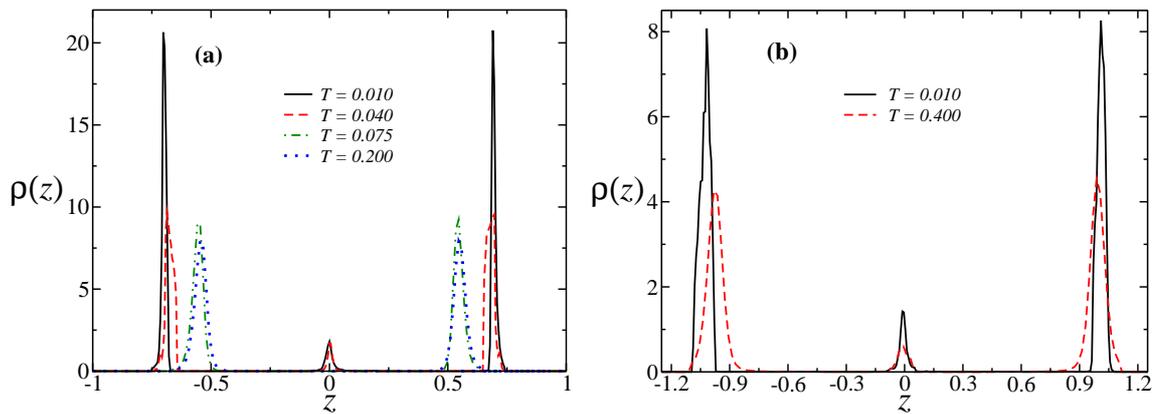


Figura 3.14: Perfil de densidade transversal como função da distância z para $P_{\perp} = 10.0$ e $T = 0.01, 0.04, 0.075$ e 0.2 em (a) e $P_{\perp} = 7.0$ e $T = 0.01$ e 0.4 em (b).

A Fig. 3.14 (a) ilustra o perfil de densidade transversal do sistema como função da distância z para $P_{\perp} = 10.0$ a diferentes temperaturas. Para baixas temperaturas, o sistema forma três camadas: duas camadas de contato e uma camada central. Para altas temperaturas, a camada central derrete e o fluido fica estruturado em apenas

duas camadas. O comportamento observado para $P_{\perp} = 8.0$ and 9.0 é similar ao caso de $P_{\perp} = 10.0$ e não é mostrado por simplicidade. Quando confinado a uma pressão de $P_{\perp} = 7.0$, o fluido apresenta três camadas para todas as temperaturas estudadas, conforme indicado na Fig. 3.14 (b).

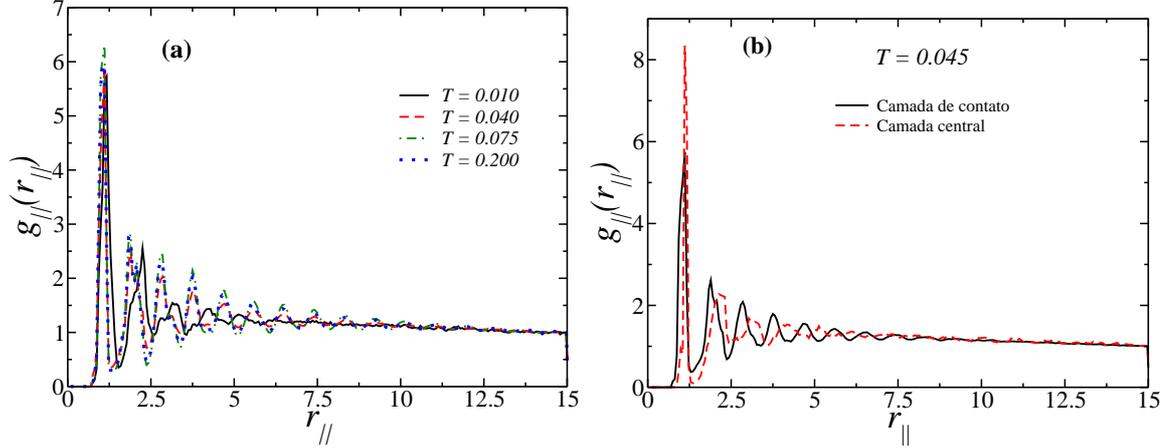


Figura 3.15: (a) Função de distribuição radial lateral ($g(r_{\parallel})$) para a camada de contato a uma pressão de $P_{\perp} = 10.0$ e temperatura de $T = 0.01, 0.04, 0.075$ e 0.2 . (b) $g(r_{\parallel})$ para as camada central e de contato a $P_{\perp} = 10.0$ e $T = 0.045$.

Esta transição de baixa para alta densidade conforme a temperatura aumenta é contraintuitivo. Usualmente o crescimento de densidade está associado com o decréscimo da entropia. O que observamos neste sistema é o contrário. Para temperaturas baixas, as camadas de contato estão bastante estruturadas, conforme indica a Fig. 3.15 (a) para $T = 0.01, 0.04, 0.075$ e 0.2 . Entretanto, para $T = 0.045$ e $P_{\perp} = 10.0$, a Fig. 3.15 (b) mostra que a camada central é mais estruturada que a respectiva camada de contato. O derretimento desta camada central com o aumento de temperatura diminui a ordem do sistema, o que implica num aumento de entropia. Portanto, a fase mais densa é mais entrópica, similarmente ao que acontece com fluidos anômalos em regiões de anomalia na densidade.

Qual a relação que esta transição de camadas tem com a mobilidade das partículas confinadas? A estrutura em camadas pode prover tanto a restrição quanto o aumento da mobilidade das partículas [122, 151]. Para ilustrar este fato, estudamos o deslocamento quadrático médio lateral (DQML) como função do tempo de simulação para diferentes temperaturas e pressões. A Fig. 3.16 (a) mostra o DQML em função do tempo para $P_{\perp} = 10.0$ e $T = 0.01, 0.045, 0.05, 0.2$. Calculamos o expoente α da Eq. 2.13 para todos os casos estudados. Uma difusão do tipo Fick foi observada para $P_{\perp} = 8.0, 9.0$ e 10.0 para temperaturas acima da transição de duas para três camadas. Este comportamento foi observado apenas para longos tempos de simulação. Para curtos tempos de simulação, o sistema exibiu um falso regime subdifusivo, onde $\alpha < 1.0$. Este comportamento também foi obtido para água confinada em nanotubos [147]. No nosso modelo, como $t \rightarrow \infty$ (ver Fig. 3.16 (a)), a difusão do

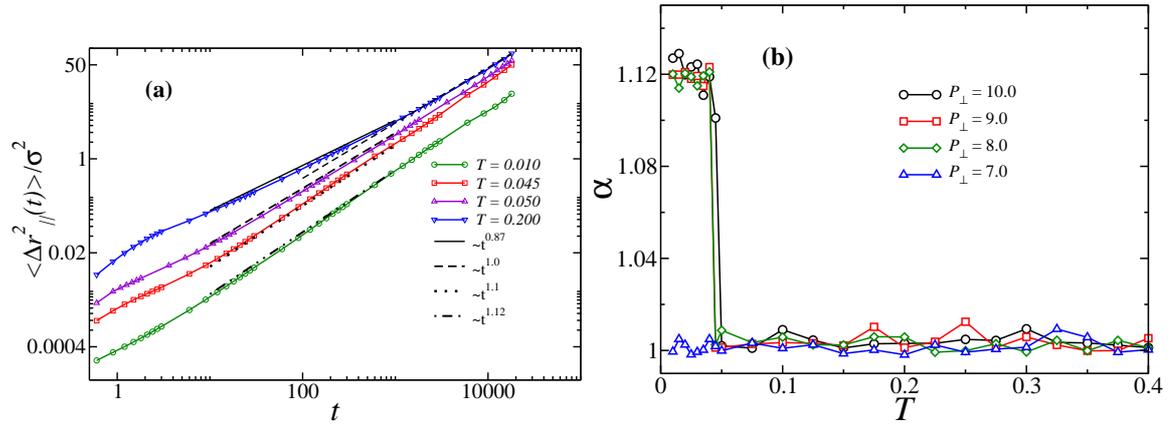


Figura 3.16: (a) Deslocamento quadrático médio lateral ($\langle \Delta r_{\parallel}^2(t) \rangle$) como função do tempo de simulação para uma pressão de $P_{\perp} = 10.0$ e $T = 0.01, 0.045, 0.05$ and 0.2 . A inclinação de referência das curvas também é mostrada. (b) Dependência de α com a temperatura para $P_{\perp} = 8, 9.0$ e 10.0 .

tipo Fick foi obtida. Como exemplo, mostramos na curva em roxo da Fig. 3.16 (a) o comportamento de $T = 0.05$ e $P_{\perp} = 10.0$. Para baixas temperaturas, abaixo da transição de duas para três camadas, entretanto, o sistema com pressões de $P_{\perp} = 8.0, 9.0$ e 10.0 exibe um comportamento superdifusivo, com $\alpha > 1$.

A Fig. 3.16 (b) mostra o comportamento de α em função da temperatura, confirmando que a temperatura de transição do regime difusivo para superdifusivo coincide com a transição de camadas e com o crescimento de densidade mostrado na Fig. 3.13. Este tipo de transição de camadas, seguido pela mudança no expoente α , também foi observado por modelos atômicos para a água [147, 154]. Nestes casos, não fica claro se o comportamento anômalo da difusão acontece para sistemas em equilíbrio ou se é um fenômeno observado devido a curtos tempos de simulação. No nosso caso, os potenciais efetivos simples nos permitem verificar estas situações com a fácil reprodução de longos tempos de simulação, que nos fazem ter certeza de que nossos sistemas estão em equilíbrio.

3.4 Resumo

Neste capítulo, estudamos o comportamento de um fluido tipo água confinado por nanoporos modelados por dois tipos de placas lisas: flutuantes e fixas. Nos dois sistemas, a interação partícula-parede é dada por um potencial hidrofóbico (WCA). Nossas simulações mostraram que se considerarmos um sistema com paredes flutuantes, a estrutura e a difusão do fluido apresentam um comportamento diferente do observado com paredes fixas. Para o confinamento por placas fixas, além da anomalia na difusão, já observada no sistema *bulk*, também observamos uma transição de fase estrutural da camada de contato. Nos sistemas confinados por placas flutuantes,

tes, a contribuição entrópica das oscilações das paredes na energia livre do sistema elimina tanto a anomalia na difusão quanto a transição estrutural da camada de contato. Entretanto, quando submetido a altas pressões, o fluido confinado por placas flutuantes apresenta transição de fase estrutural e superdifusão. A mobilidade das superfícies confinantes demonstrou ter um papel fundamental nas propriedades anômalas do fluido. Os resultados deste capítulo foram publicados nas referências [122], [123] e [124]

Capítulo 4

Anomalia induzida por nanoconfinamento

Neste capítulo estudamos os efeitos do confinamento na estrutura de fluidos anômalos através do parâmetro de ordem translacional e da entropia de excesso. Os fluidos são modelados por potenciais contínuos e isotrópicos de duas escalas: um deles é puramente repulsivo e os outros três possuem parte atrativa de diferentes intensidades.

4.1 O modelo

O fluido anômalo foi modelado através de um potencial isotrópico efetivo [55] dado por

$$\frac{U(r_{ij})}{\varepsilon} = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + a \exp \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r_{ij} - r_0}{\sigma} \right)^2 \right] - b \exp \left[-\frac{1}{d^2} \left(\frac{r_{ij} - r_1}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (4.1)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre partículas i e j do fluido. O primeiro termo da equação é um potencial Lennard-Jones (LJ) 12-6 [157]. O segundo e o terceiro termos são gaussianas centradas em r_0 e r_1 , com profundidades a e b e larguras c e d , respectivamente.

Os parâmetros fixos da Eq. (4.1) são: $a = 5.0$, $r_0/\sigma = 0.7$, $c = 1.0$, $r_1/\sigma = 3.0$ e $d = 0.5$. Mudando o parâmetro b , a parte atrativa cresce, enquanto o ombro repulsivo permanece igual em $r \approx 1.2$. O caso em que $b = 0$ corresponde ao potencial puramente repulsivo estudado nos capítulos anteriores, que além das anomalias observadas no sistema *bulk* [128, 129] também apresenta transições de fase e superdifusão sob confinamento [121, 149, 150, 150, 151]. Aumentando o valor de b , além das anomalias, o fluido também apresenta os pontos críticos vapor-líquido e líquido-líquido no sistema não confinado [55]. Além de $b = 0$ (modelo A), os potenciais estudados correspondem a $b = 0.25$ (B), 0.50 (C) e 0.75 (D), como ilustrado na Fig. 4.1 (a).

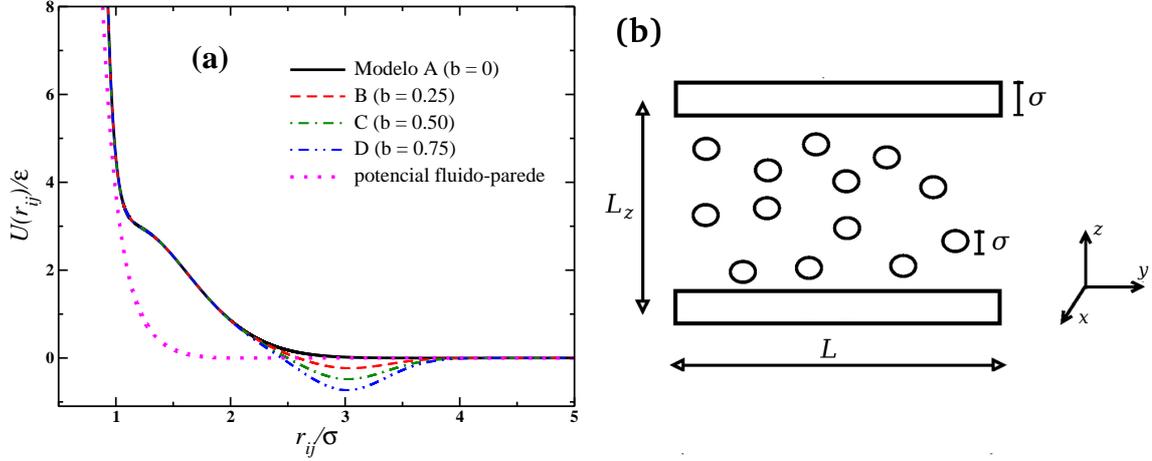


Figura 4.1: (a) Potenciais de duas escalas (Eq. (4.1)) com parâmetros $a = 5.0$, $r_0/\sigma = 0.7$, $c = 1.0$, $r_1/\sigma = 3.0$ e $d = 0.5$, para diferentes valores de b , e potencial fluido-parede (linha pontilhada). (b) Desenho esquemático do fluido confinado por placas lisas e fixas.

Em todos os casos o fluido é composto por N partículas esféricas de diâmetro σ e massa m confinado por duas placas lisas e fixas na direção z . Estas placas possuem área L^2 e estão separadas por uma distância de L_z . O desenho esquemático do sistema é mostrado na Fig. 4.1 (b). A interação fluido-parede é dada por um potencial de sexta potência (R6) [121],

$$U_{R6} = \begin{cases} 4\epsilon (\sigma/z_{ij})^6 + 0.1875\epsilon (z_{ij}/\sigma) - U_{R6c}, & z_{ij} \leq z_{cw} \\ 0, & z_{ij} > z_{cw} \end{cases} \quad (4.2)$$

onde $z_{cw} = 2.0\sigma$ e $U_{R6c} = 4\epsilon (\sigma/z_{cw})^6 + 0.1875\epsilon (z_{cw}/\sigma)$. O termo z_{ij} mede a distância entre a parede na posição j e a coordenada z da partícula i do fluido. Este potencial fluido-parede representa uma interação hidrofóbica.

4.2 Detalhes de simulação

As simulações foram feitas no *ensemble* canônico (NVT) com $N = 507$ partículas. As placas foram fixadas na direção z a distâncias L_z uma da outra, com valores de $L_z = 5.3\sigma$ a $L_z = 7.5\sigma$, dependendo do modelo considerado. Para cada sistema, com L_z fixo, as diferentes densidades foram obtidas pela mudança no tamanho da caixa de simulação nas direções x e y , com $L_x = L_y = L$ variando de 20σ a 65σ . Nas direções x e y usamos condições periódicas de contorno. Devido aos efeitos de volume excluído devido à interação fluido-parede, corrigimos a distância L_z entre placas para uma distância efetiva, L_{ze} , que pode ser aproximada por $L_{ze} \approx L_z - \sigma$ [87, 158]. Omitiremos o símbolo $_e$ para simplificar as discussões.

Para integrar as equações de movimento, usamos o algoritmo de Verlet, considerando um passo de tempo de $\delta t = 0.001$ em unidades reduzidas. Simulamos 4×10^5 passos de tempo para equilibrar os sistemas e 8×10^5 passos para obtenção das quantidades físicas de interesse. A temperatura foi mantida fixa através do termostato de Nosé-Hoover com parâmetro de acoplamento $Q = 2$. Para cada caso considerado, escolhemos um conjunto diferente de temperaturas e separações de placas, levando em conta a particularidade de cada modelo [55]. As temperaturas escolhidas foram: $T = 0.150, 0.250$ e 0.400 para o modelo A; $T = 0.200, 0.300$ e 0.500 para o modelo B; $T = 0.300$ e 0.500 para o modelo C; e $T = 0.500$ e 0.600 para o modelo D. A interação fluido-fluido (Eq. (4.1)) tem um raio de corte de $r_c/\sigma = 4.5$ para todos os modelos estudados.

Analisamos a estrutura do sistema através do cálculo da função de distribuição radial lateral, $g_{||}(r_{||})$, e do parâmetro de ordem translacional, t . A $g_{||}(r_{||})$ já foi definida anteriormente pela Eq. 2.14. O parâmetro de ordem translacional, t , no entanto, é definido como [58–60]

$$t \equiv \int_0^{\xi_c} |g_{||}(\xi) - 1| d\xi, \quad (4.3)$$

onde $\xi = r_{||}(\rho^l)^{1/2}$ é a distância entre partículas na direção paralela às placas, escalada pela densidade da camada de contato, $\rho^l = \langle N^l \rangle / (\delta z L^2)$. $\langle N^l \rangle$ é o número médio de partículas por camada de espessura $\delta z = \sigma$. Usamos $\xi_c = (\rho^l)^{1/2} L/2$ como distância de corte. O parâmetro t mede quão estruturado está o sistema. Para um gás ideal, por exemplo, $g(r) = 1$ e, conseqüentemente, $t = 0$. Para fases estruturadas, como cristais e sólidos amorfos, t pode assumir valores bastante altos.

A entropia de excesso de dois corpos é definida como a diferença entre a entropia do fluido real e do gás ideal a uma mesma temperatura e densidade. Como o sistema está organizado em camadas de diferentes estruturas, é possível definir uma entropia de excesso por camada, que pode ser aproximada como segue [61, 62]

$$s_{ex} \approx -2\pi\rho^l \int_0^\infty [g_{||}(r_{||}) \ln g_{||}(r_{||}) - g_{||}(r_{||}) + 1] r_{||}^2 dr_{||}. \quad (4.4)$$

As quantidades física serão medidas em unidades reduzidas de Lennard-Jones [157], sendo

$$r \equiv \frac{r}{\sigma} \quad \text{e} \quad \rho^* \equiv \rho\sigma^3, \quad (4.5)$$

para a distância e densidade de partículas, respectivamente, e

$$T^* \equiv \frac{k_B T}{\epsilon} \quad \text{e} \quad s_{ex} \equiv \frac{s_{ex}}{k_B} \quad (4.6)$$

para temperatura e entropia de excesso, respectivamente. Para simplificar as discussões, omitiremos o símbolo *.

4.3 Resultados

Usualmente, fluidos confinados por placas apresentam uma estruturação em camadas. Podemos classificá-las em camadas de contato, onde as partículas estão próximas às paredes, e camadas centrais, quando as partículas estão no centro, sem contato com as paredes. As propriedades destas camadas dependem da temperatura, da densidade e da separação das placas. Neste trabalho estudamos sistemas que apresentaram a formação de apenas duas ou três camadas de partículas.

A Fig. 4.2 mostra os perfis de densidade transversal para cada modelo. A Fig. 4.2 (a) mostra que a uma temperatura de $T = 0.150$ o modelo A tem uma transição de um regime de três camadas de partículas a $L_z = 6.8$ e $\rho = 0.111$ para um regime de duas camadas para $L_z = 5.3$ e $\rho = 0.150$. A Fig. 4.2 (b) mostra um comportamento similar para o modelo B a $T = 0.200$, que exibe três camadas para $L_z = 7.0$ e $\rho = 0.108$ e duas camadas para $L_z = 5.7$ e $\rho = 0.137$. A Fig. 4.2 (c) para o modelo C a $T = 0.300$ mostra um comportamento diferente. Para $L_z = 6.7$ com $\rho = 0.113$ e $L_z = 7.5$ com $\rho = 0.095$, os sistemas apresentam uma distribuição contínua de partículas entre as duas camadas de contato, sem a presença de uma camada central bem definida. Por fim, a Fig. 4.2 (d) para o modelo D a $T = 0.500$ mostra também que não há transição de duas para três camadas de partículas para $L_z = 7.5$ e $\rho = 0.099$ e para $L_z = 6.5$ e $\rho = 0.117$.

A Figs. 4.2 mostra que a parte atrativa também tem um papel importante na estruturação das partículas entre as placas. Para o caso puramente repulsivo, correspondente ao modelo A, o fluido apresenta transições bem definidas entre duas e três camadas de partículas. Para o modelo B, que possui uma pequena parte atrativa, um comportamento similar é observado. Já para os modelos C e D, cuja parte atrativa é mais intensa, a formação de camadas bem definidas não acontece. Nestes casos, as camadas de contato se formam, porém, as camadas centrais não são bem estabelecidas e tem um perfil quase contínuo. Este cenário ocorre devido à competição entre o confinamento e a parte atrativa do potencial fluido-fluido. Para testar em mais detalhes este comportamento, estudaremos nas próximas seções o parâmetro de ordem translacional e a entropia de excesso para a camada de contato.

Parâmetro de ordem translacional

O parâmetro de ordem translacional, t , foi medido para a camada de contato de acordo com a Eq. 4.3 para os quatro modelos estudados. A Fig. 4.3 mostra o parâmetro t como função da densidade da camada de contato, ρ^l , para o (a) modelo A, o (b) modelo B, o (c) modelo C e o (d) modelo D para distâncias fixas entre as paredes.

Em fluidos normais, t aumenta monotonicamente com ρ para todas as temperaturas, porém, fluidos anômalos possuem uma região do diagrama de fases pressão-temperatura em que t decresce com ρ , resultando em um valor de densidade onde t é máximo e um valor de densidade onde t é mínimo. O intervalo de densida-

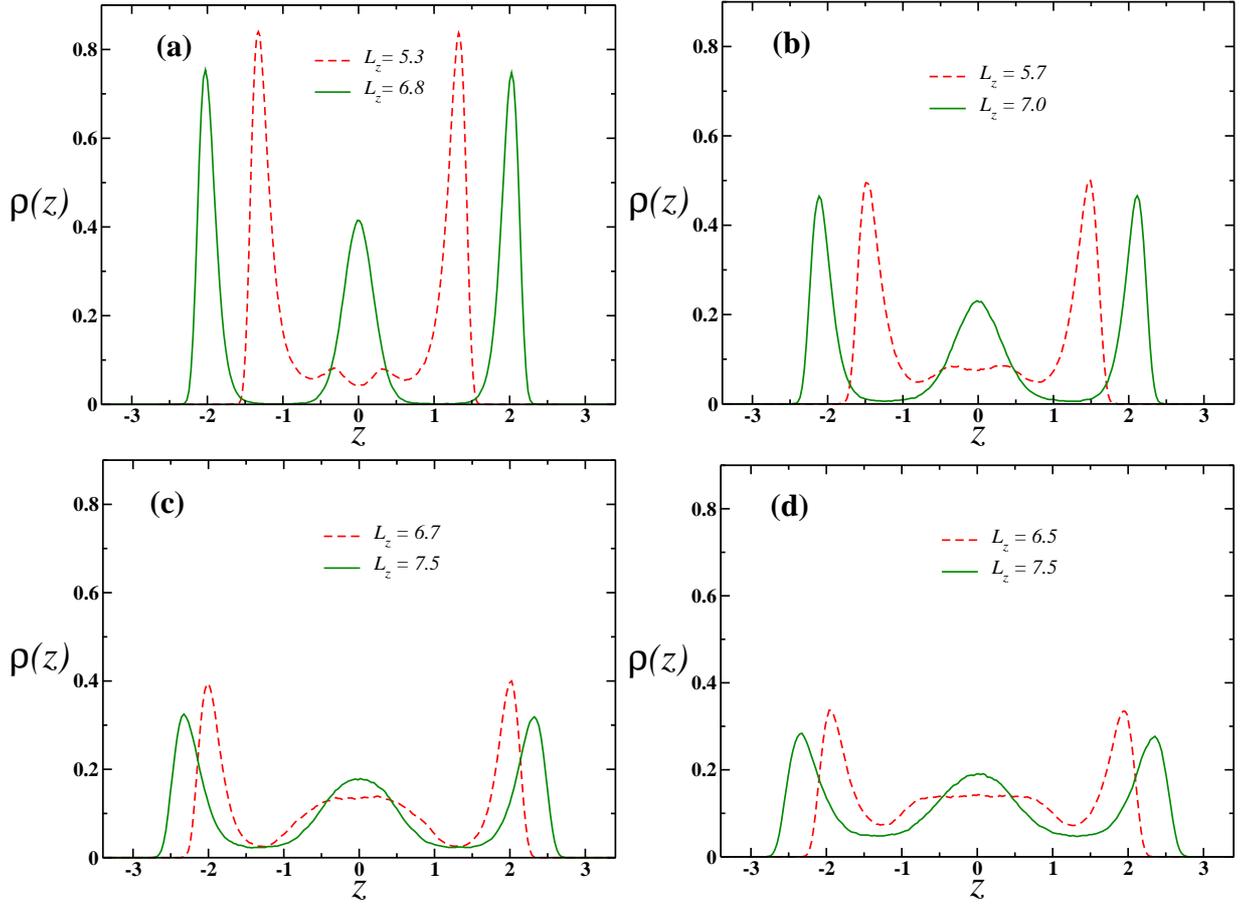


Figura 4.2: Perfis de densidade transversal para as maiores e menores separações de placas estudadas para o (a) modelo A a $T = 0.150$, (b) modelo B a $T = 0.200$, (c) modelo C a $T = 0.300$ e (d) modelo D a $T = 0.500$. As correspondentes densidades em cada caso são dadas no texto.

des correspondente a $\rho_{tmax} < \rho < \rho_{tmin}$ define a região de anomalia do fluido. As duas densidades, ρ_{tmax} e ρ_{tmin} , são associadas com as duas escalas características do potencial de interação fluido-fluido.

No caso de sistemas confinados, as Fig. 4.3 (c) e (d) mostram que os modelos C e D, que possuem a parte atrativa mais profunda, exibem o mesmo comportamento anômalo observado no sistema *bulk*, com apenas uma densidade onde t é máximo, ρ_{tmax}^l , e uma densidade onde t é mínimo, ρ_{tmin}^l . Entretanto, os modelos A e B apresentaram valores adicionais de densidade onde t é máximo, ρ_{tmax1}^l , e t é mínimo, ρ_{tmin1}^l , que não podem ser associados com as duas escalas do potencial do sistema *bulk*.

Qual o mecanismo que resulta nesta nova região de anomalia estrutural? Para testar se esta nova região anômala esta relacionada com a nova configuração estrutural do sistema confinado e não presente no sistema *bulk*, as densidades de máximo e mínimo t , $\rho_{tmax1}^l, \rho_{tmin1}^l, \rho_{tmax}^l$ e ρ_{tmin}^l foram investigadas para a camada de contato, em sistemas com formação de duas ou três camadas de partículas.

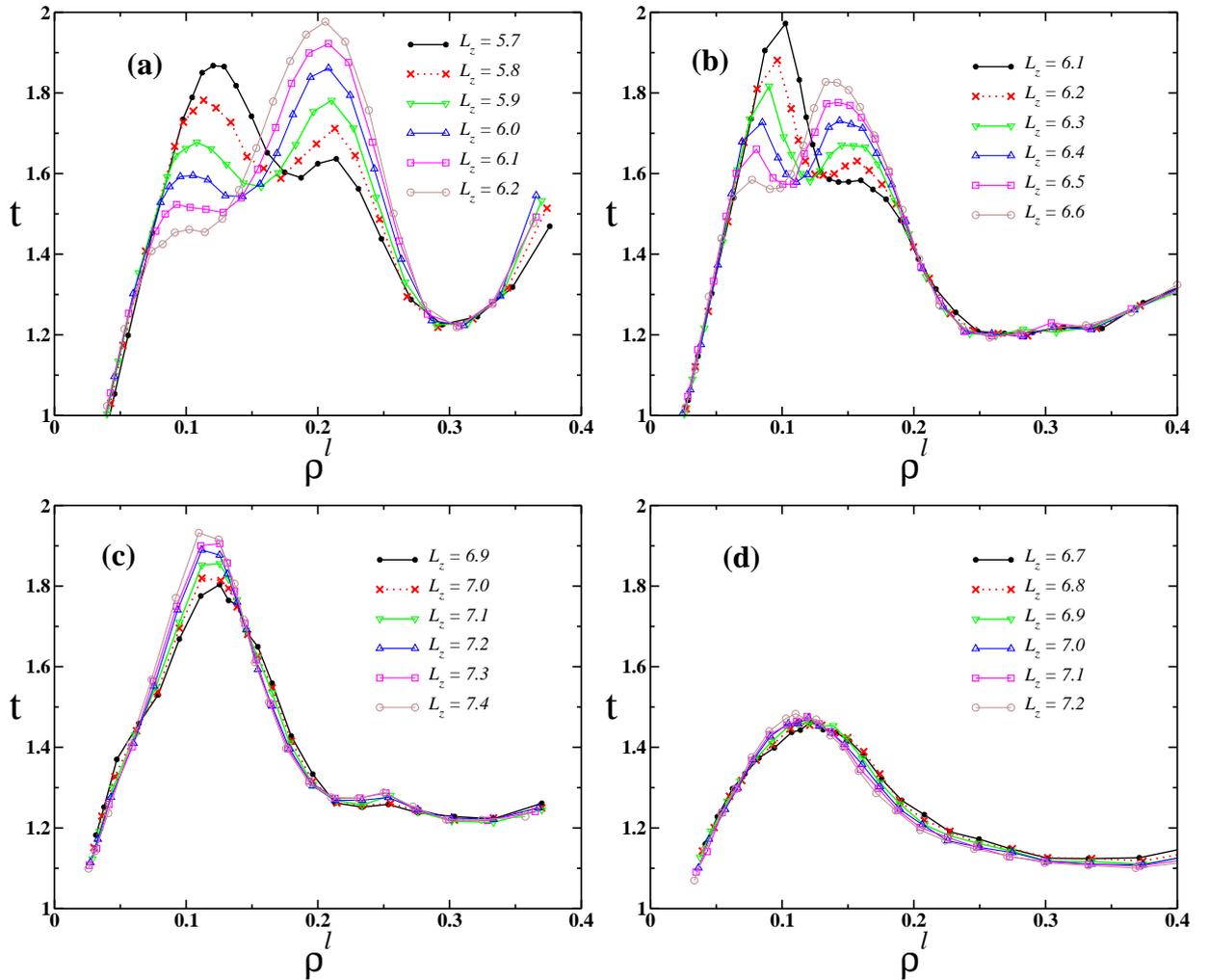


Figura 4.3: Parâmetro de ordem translacional t como função da densidade da camada de contato para o (a) modelo A a $T = 0.150$, o (b) modelo B a $T = 0.200$, o (c) modelo C a $T = 0.300$ e o (d) modelo D a $T = 0.500$. Os dados obtidos para outras temperaturas e separações de placas não foram mostrados por simplicidade.

A Fig. 4.4 (a) mostra o parâmetro de ordem translacional como função da densidade da camada de contato para placas separadas por $L_z = 5.9$ e temperatura $T = 0.150$. Além do mínimo esperado de t em $\rho_{tmin}^l \approx 0.3$ (também observado no sistema *bulk*), um segundo mínimo próximo a $\rho_{tmin1}^l \approx 0.157$ foi observado. Da mesma forma, além do máximo esperado de t a $\rho_{tmax}^l \approx 0.2$, outro máximo próximo a $\rho_{tmax1}^l \approx 0.108$ apareceu. As cores e os símbolos da Fig. 4.4 (a) identificam o número de camadas em cada região de t . A Fig. 4.4 (b) mostra que para altas densidades, $\rho^l > \rho_{tmin1}^l$ (linha sólida azul), o sistema está ordenado em três camadas, enquanto que para baixas densidades, $\rho^l < \rho_{tmax1}^l$ (linha tracejada vermelha), o sistema forma apenas duas camadas. O gráfico inserido mostra uma ampliação da estruturação das partículas no centro das placas, indicando que a nova região de anomalia em t

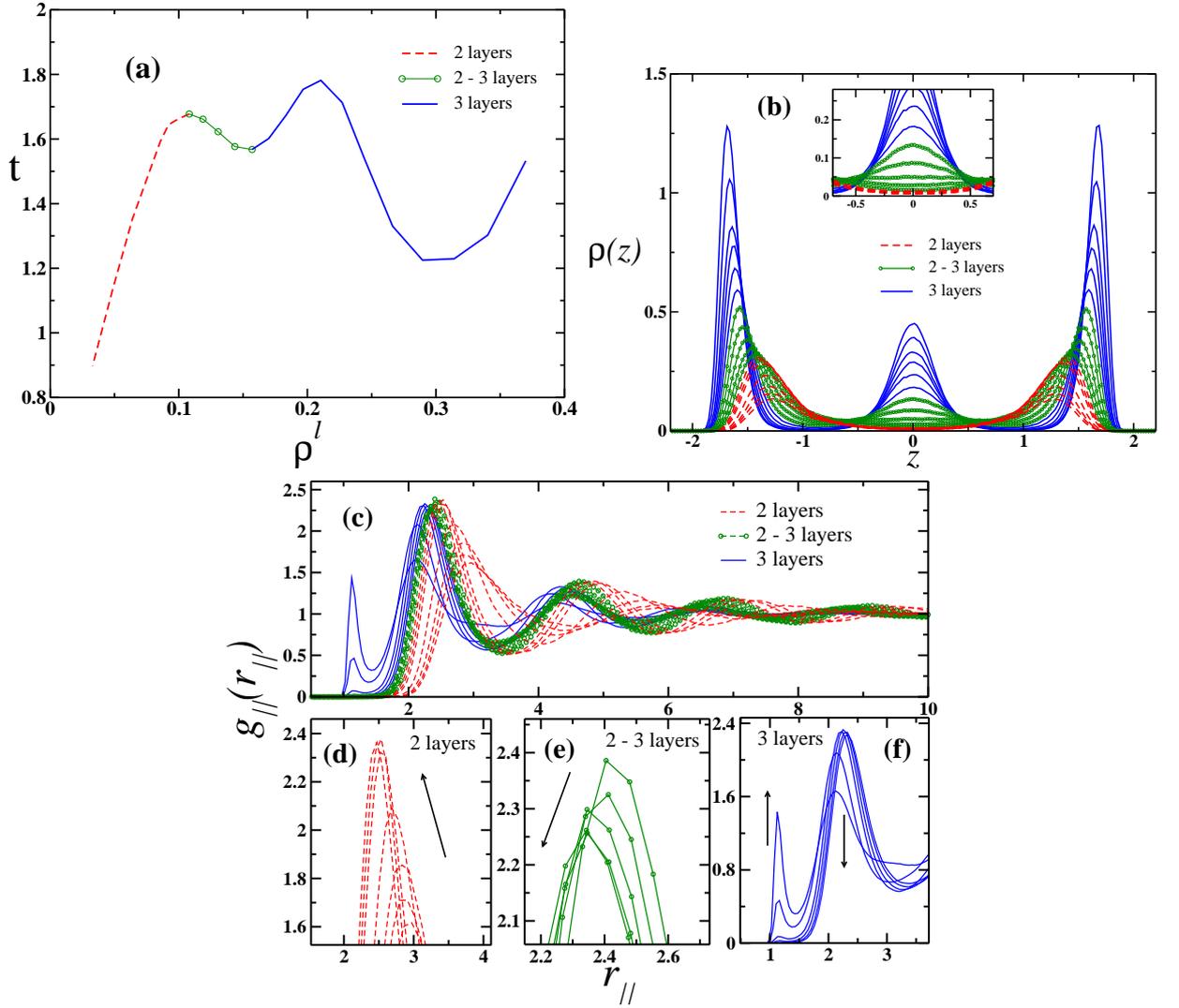


Figura 4.4: Modelo A com placas separadas por uma distância de $L_z = 5.9$, temperatura $T = 0.150$ e densidades $\rho^l < 0.108$ (linha tracejada vermelha), $0.108 \leq \rho^l \leq 0.157$ (linha com crículas verdes) e $\rho^l > 0.157$ (linha sólida azul). Em (a), temos o parâmetro de ordem translacional como função da densidade da camada de contato, em (b) os perfis de densidade transversal, em (c) as funções de distribuição radial lateral (FDRL) em função da distância lateral, em (d) e em (e) uma ampliação do primeiro pico da FDRL para sistemas com formação de duas camadas e transição de duas para três camadas, respectivamente, e em (f) a competição entre escalas na FDRL para sistemas com formação de três camadas. As setas indicam o crescimento da densidade.

acontece para $\rho_{max1}^l < \rho^l < \rho_{min1}^l$, a região de densidades onde a camada central derrete. Este derretimento caracteriza uma transição do sistema de três para duas camadas de partículas.

Para o *bulk*, os comportamentos anômalos do parâmetro de ordem translacional t e da entropia de excesso s_{ex} podem ser associados com os picos da função de distribuição radial do sistema. Para temperaturas fixas, dois picos associados com

as duas escalas do potencial de interação fluido-fluido estão presentes na $g(r)$ do sistema. Conforme a densidade decresce, o pico na $g(r)$ associado com a menor escala, $r \approx 1.2$, cresce, enquanto que o pico associado a maior escala, $r \approx 2.5$, decresce. O mesmo fenômeno pode ser visto pela função de distribuição radial lateral em função da distância lateral para $\rho^l > \rho_{min1}^l$, conforme ilustrado na Fig. 4.4 (c) (linhas sólidas azuis) e Fig. 4.4 (f). Isto significa que as partículas das três camadas se acomodam de acordo com as duas escalas do potencial. Para baixas densidades, $\rho^l < \rho_{tmax1}^l$, apenas um pico na $g_{||}(r_{||})$ é observado e este pico cresce com o aumento da densidade, como mostra a Fig. 4.4 (c) (linhas tracejadas vermelhas) e Fig. 4.4 (d). Este comportamento também é observado no sistema *bulk* e implica que as partículas estão acomodadas a uma escala mais distante. Para $\rho_{tmax1}^l < \rho^l < \rho_{tmin1}^l$ o comportamento é diferente do observado no sistema não confinado, como mostra Fig. 4.4 (e). O decrescimento na densidade implica num aumento do pico da escala mais afastada porque conforme a densidade diminui, a camada central derrete e mais partículas estão presentes na camada de contato, fazendo com que o número de partículas na escala mais afastada aumente. A densidade de partículas em que esta transição acontece está relacionada com a distância de confinamento imposta pela interação fluido-parede e pelo mínimo do potencial de interação fluido-fluido.

A estrutura do modelo A também foi analisada para altas temperaturas, que é caracterizada por apresentar apenas uma região de anomalia estrutural. A Fig. 4.5 (a) mostra o parâmetro de ordem translacional como função da densidade da camada de contato para placas separadas por uma distância $L_z = 5.9$ e temperatura $T = 0.400$. Como podemos observar, para altas temperaturas, a alta contribuição entrópica na energia livre do fluido resulta no desaparecimento da segunda anomalia estrutural. Isto ocorre porque o sistema muda de três camadas de partículas a altas densidades para um perfil tipo *bulk* a baixas densidade, como podemos observar pelo perfil de densidade transversal na Fig. 4.5 (b). Sistemas com formação de apenas duas camadas bem definidas de partículas, como acontece para $T = 0.150$, não foi observado para $T = 0.400$. A função de distribuição radial lateral (FDRL) para a camada de contato é mostrada na Fig. 4.5 (c). Para baixas densidades, o sistema apresenta um perfil tipo *bulk* e as $g_{||}(r_{||})$ possuem o primeiro pico em torno de $r_{||} \approx 2.5$. Uma ampliação deste primeiro pico é mostrado na Fig. 4.5 (d). Com o aumento da densidade, este primeiro pico aumenta, como indicado pelas setas, e conseqüentemente o parâmetro t também aumenta. Entretanto, para altas densidades, o primeiro pico aparece em $r_{||} \approx 1.2$, a competição entre escalas é observada (Fig. 4.5 (e)) e o comportamento anômalo é detectado. A transição de duas para três camadas de partículas não acontece a altas temperaturas e, devido a isto, a segunda região de anomalia estrutural não está presente. O mesmo comportamento foi observado para o modelo B. Por simplicidade, os resultados não são mostrados.

Nos modelos C e D, cujos potenciais de interação possuem parte atrativa mais intensa, além da formação de uma camada central, observamos que os efeitos de confinamento são enfraquecidos. As Figs. 4.6 (a) e (b) mostram os perfis de densidade transversal para o modelo C a $T = 0.300$ e o modelo D a $T = 0.500$, respectivamente.

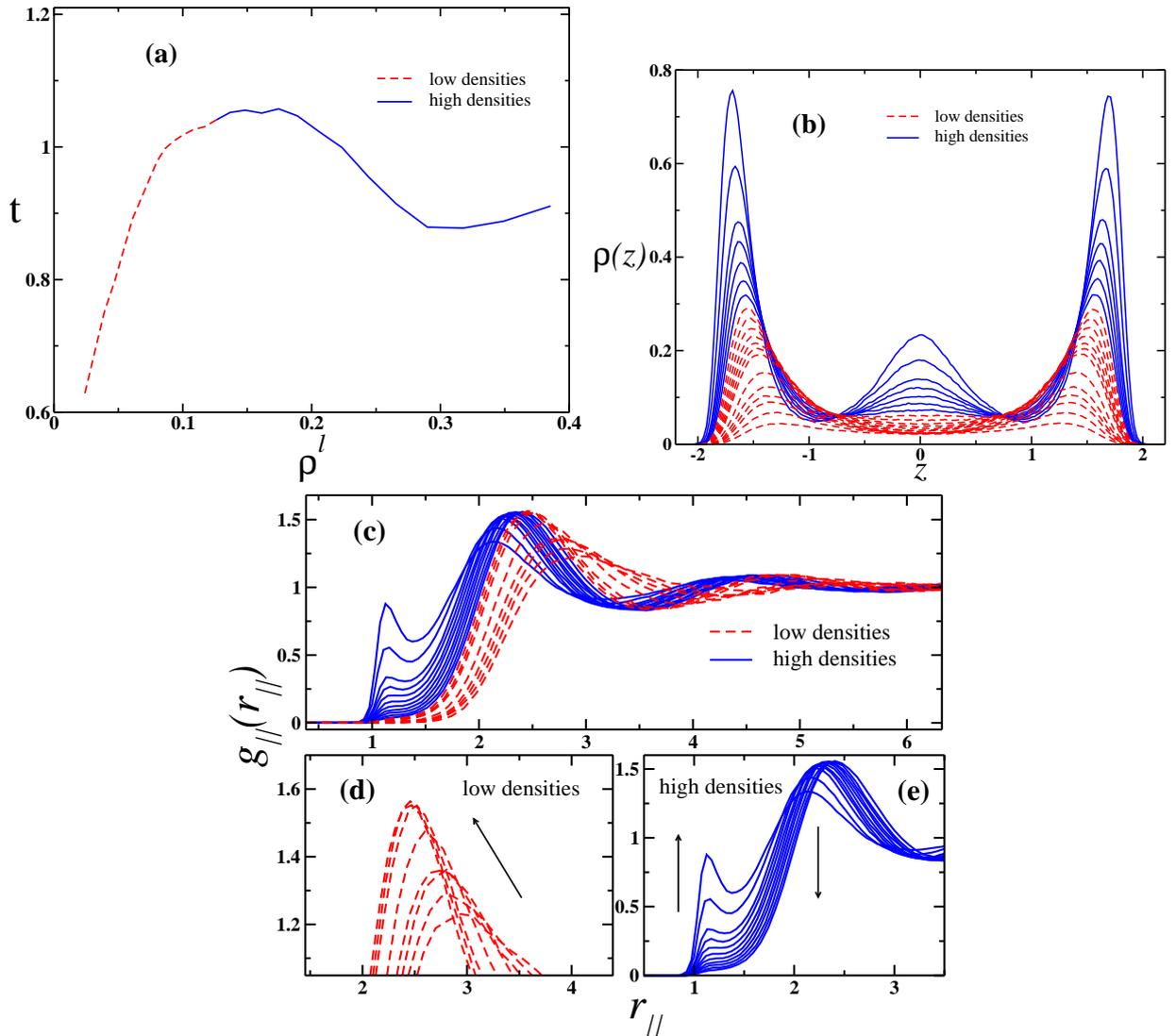


Figura 4.5: Modelo A com placas separadas por uma distância $L_z = 5.9$, temperatura $T = 0.400$ e densidades $\rho^l < 0.127$ (linha tracejada vermelha) e $\rho^l \geq 0.127$ (linha sólida azul). Em (a), mostramos o parâmetro de ordem translacional em função da densidade da camada de contato, em (b) os perfis de densidade trasversal, em (c) as funções de distribuição radial lateral (FDRL) da camada de contato, em (d) uma ampliação do primeiro pico da FDRL para baixas densidades e em (e) a competição entre escalas para a FDRL para altas densidades. As setas indicam o aumento da densidade da camada de contato.

Nestes modelos, o fluido muda de três camadas de partículas para um perfil tipo *bulk*, independente da temperatura. Portanto, a escala adicional observada nos modelos A e B não está presente nos modelos C e D e, conseqüentemente, a segunda região de anomalia estrutural em t também não foi observada. O comportamento estrutural para estes modelos a baixas temperaturas é similar ao que acontece nos modelos A e B a altas temperaturas.

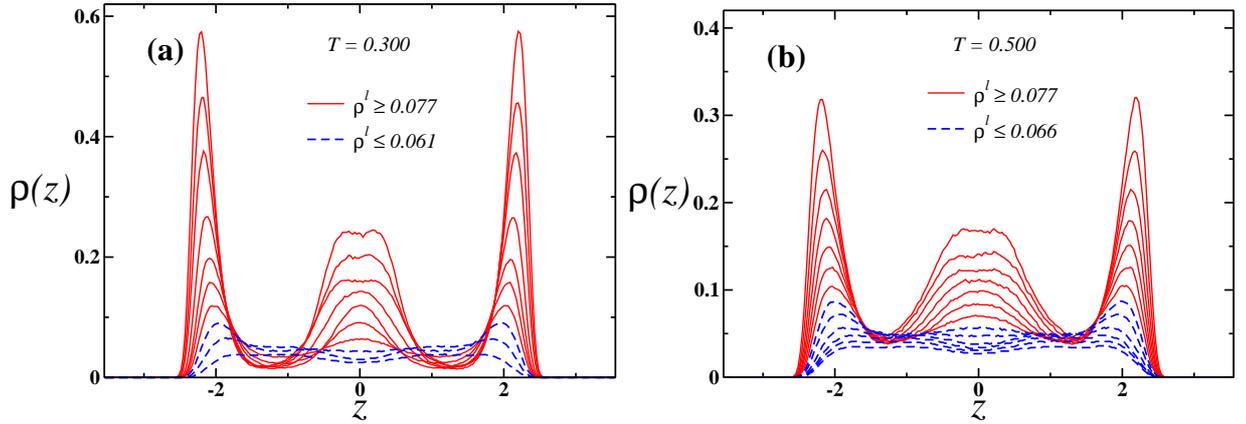


Figura 4.6: Perfil de densidade transversal para (a) o modelo C a $T = 0.300$ e (b) o modelo D a $T = 0.500$. Ambos os sistemas foram simulados com placas separadas a uma distância de $L_z = 7.1$.

O comportamento anômalo no parâmetro de ordem estrutural é um resultado bem conhecido para sistemas não confinados [44, 57–60, 63, 159]. Similar aos sistemas confinados, Dudalov et al. [64–67] analisaram um cenário de derretimento de um sistema bidimensional usando ordem estrutural e encontraram que sistemas 2D se comportam completamente diferentes de sistemas 3D. Do mesmo modo, nossa análise quasi-bidimensional também nos dá resultados completamente diferentes daqueles observados em sistemas não confinados (3D), devido ao surgimento da nova anomalia induzida pelo nanoconfinamento.

Entropia de excesso

A segunda medida que relaciona a estrutura do sistema com a presença de anomalias é a entropia de excesso. Para confirmar que a presença da nova região de anomalia estrutural está também relacionada com as anomalias termodinâmicas do sistema, a entropia de excesso foi calculada para cada modelo estudado. Os modelos não confinados estudados neste trabalho apresentam crescimento anômalo em s_{ex} com o crescimento da densidade [55, 152].

A Fig. 4.7 mostra a entropia de excesso s_{ex} para a camada de contato em função da densidade da camada ρ^l para (a) o modelo A, (b) o modelo B, (c) o modelo C e (d) o modelo D. O mesmo comportamento observado para o parâmetro de ordem translacional foi encontrado para a entropia de excesso. Para os modelos C e D confinados, a região anômala da entropia de excesso acontece de forma similar aos sistemas *bulk*. Entretanto, os modelos A e B apresentam uma região adicional de anomalia para baixas temperaturas e algumas separações L_z de placas.

A nova região de anomalia em s_{ex} é mostrada na Fig. 4.8 para (a) o modelo A a $L_z = 5.9$ e $T = 0.150$ e para (b) o modelo B a $L_z = 6.3$ e $T = 0.200$. As densidades de máximo e mínimo na entropia de excesso, $\rho_{sexmax1}^l$ e ρ_{sexmax}^l , $\rho_{sexmin1}^l$ e ρ_{sexmin}^l , coincidem com as densidades de máximo e mínimo no parâmetro de ordem

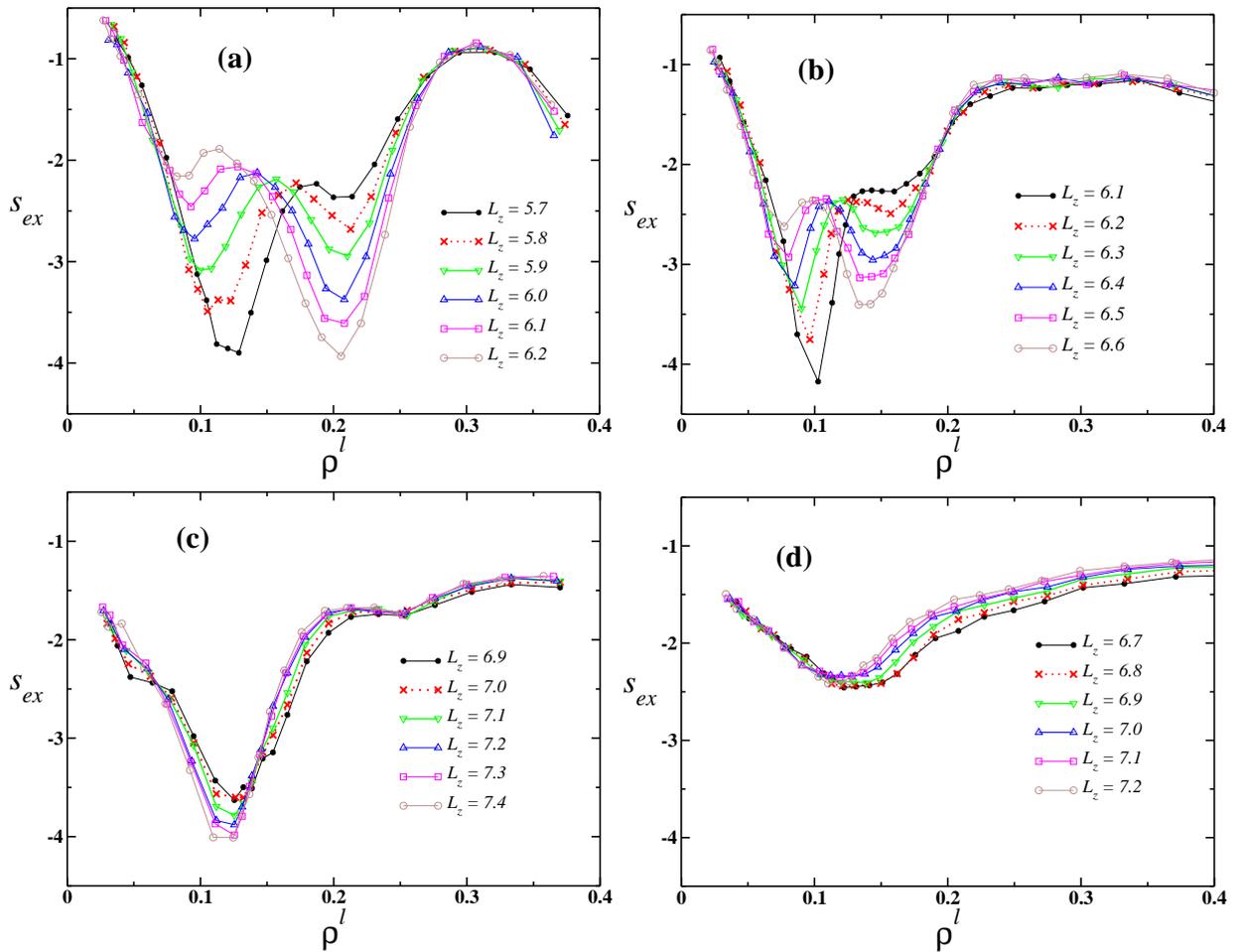


Figura 4.7: Entropia de excesso como função da densidade da camada de contato para (a) o modelo A a $T = 0.150$, (b) o modelo B a $T = 0.200$, (c) o modelo C a $T = 0.300$ e (d) modelo D a $T = 0.500$. As demais temperaturas e separações de placas não são mostradas por simplicidade.

translacional. Isto mostra que conforme o sistema muda de três para duas camadas de partículas, a densidade da camada de contato cresce, torna-se mais estruturada e a entropia decresce. Similarmente ao que acontece com o parâmetro t , conforme a temperatura cresce, o efeito entrópico faz com que o fluido assuma um comportamento tipo *bulk* e a nova região de anomalia desaparece.

A entropia de excesso é uma boa ferramenta para o entendimento da dinâmica de fluidos confinados e não confinados e pode ser útil para verificar a presença de anomalia na densidade [62, 63, 160]. O crescimento da parte atrativa de modelos esféricamente simétricos pode destruir as anomalias tipo água no sistema *bulk* [55] e a segunda região de anomalia em t e s_{ex} em confinamento por placas.

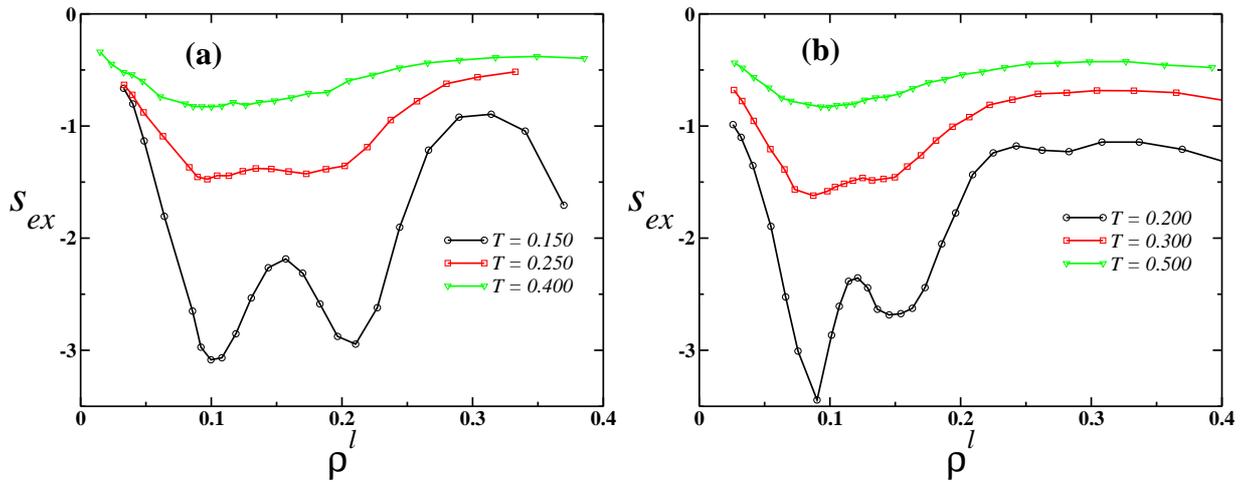


Figura 4.8: Entropia de excesso para (a) o modelo A a $L_z = 5.9$ e (b) o modelo B a $L_z = 6.3$.

4.4 Resumo

Neste capítulo estudamos os efeitos que o confinamento tem na estrutura de fluidos esféricamente simétricos modelados por potenciais de duas escalas, variando de um potencial puramente repulsivo (modelo A) a potenciais com parte atrativa (modelos B, C e D).

Encontramos que o confinamento provoca o aparecimento de uma nova região de anomalia no parâmetro estrutural t e na entropia de excesso s_{ex} em modelos cujos potenciais de interação possuem parte atrativa ausente ou não muito intensa (modelos A e B). Este novo comportamento anômalo está diretamente relacionado com a mudança estrutural observada e caracterizada pela transição de duas para três camadas de contato, devido ao derretimento da camada central.

Nossos resultados indicam que o confinamento por placas provoca o aparecimento de uma nova anomalia não observada em sistemas *bulk*. Os resultados referentes a este capítulo foram publicados na referência [125].

Capítulo 5

Confinamento por placas lisas e rugosas em um modelo com transição líquido-líquido

Neste capítulo iremos estudar um modelo de duas escalas com parte atrativa e que, além das anomalias termodinâmica, dinâmica e estrutural tipo-água, também apresenta os pontos críticos líquido-líquido (PCLL) e vapor-líquido (PCVL). Queremos entender os efeitos do confinamento hidrofóbico tipo WCA sobre estas propriedades do fluido quando as superfícies confinantes forem de dois tipos: lisas ou rugosas. Além disso, será possível verificar como diferentes confinamentos afetam o ponto crítico líquido-líquido.

5.1 O modelo

O modelo estudado nos capítulos anteriores considera um potencial puramente repulsivo, conseqüentemente não apresenta a transição vapor-líquido nem a transição líquido-líquido. O novo modelo apresenta parte atrativa. Sendo assim, o sistema não confinado (*bulk*) deste novo modelo, além de possuir anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais similares às observadas na água, também tem o ponto crítico vapor-líquido (PCVL) e o hipotético segundo ponto crítico líquido-líquido (PCLL) [54].

O objetivo é entender quais são os efeitos do confinamento sobre as propriedades do respectivo fluido quando usamos dois tipos de placas paralelas fixas: lisas e rugosas. Placas lisas são modeladas por campos de força, não possuem estrutura e interagem continuamente com as partículas do fluido. Enquanto isso, as placas rugosas são construídas por partículas esféricas de diâmetro σ dispostas numa rede quadrada, de lado L . O número de partículas que formam cada placa depende da densidade do sistema que está sendo estudado, uma vez que a separação das placas e o número de partículas são mantidos fixos. A Fig. 5.1 mostra uma representação do fluido confinado por placas lisas em (a) e rugosas em (b).

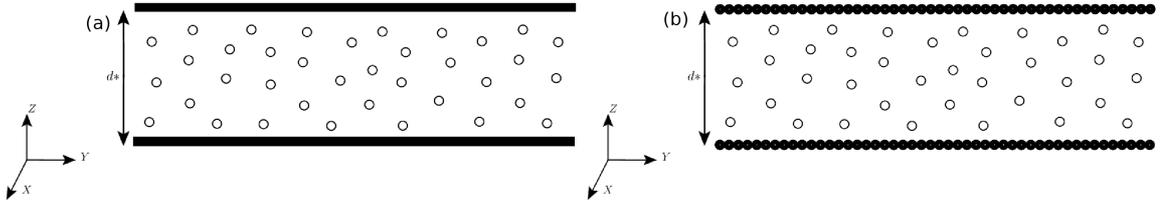


Figura 5.1: Representação esquemática do fluido confinado entre placas (a) lisas e (b) rugosas.

O sistema é formado por N partículas que interagem através de um potencial esfericamente simétrico dado por

$$\frac{U(r)}{\epsilon} = \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^a - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^b \right] + \sum_{j=0}^4 h_j \exp \left[- \left(\frac{r - c_j}{w_j} \right) \right] , \quad (5.1)$$

e cujos parâmetros são dados na tabela 5.1. Este potencial de interação partícula-partícula está representado na Fig. 5.2 (linha sólida), onde γ e r_0 são as escalas de energia e de comprimento. Neste trabalho, $\epsilon/\gamma = 0.02$ e $\sigma/r_0 = 1.47$.

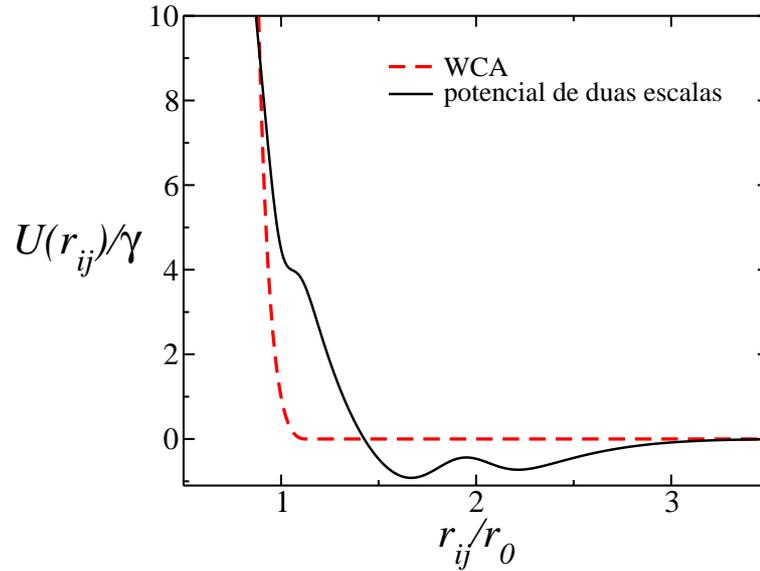


Figura 5.2: Potencial de interação partícula-partícula (linha sólida) e potencial de interação partícula-parede (linha tracejada).

Este potencial efetivo foi obtido fazendo uma aproximação via equações integrais da função de distribuição radial oxigênio-oxigênio do modelo atomístico ST4 [161]. Em princípio, as anomalias e o segundo ponto crítico deveriam estar presentes, mas a transformação de um potencial anisotrópico como o modelo ST4 em um esfericamente simétrico faz com que o potencial tenha que ter a primeira escala reduzida para apresentar anomalias.

A interação partícula-parede é dada por um potencial Weeks-Chandler-Andersen

(WCA) [162]. Para placas lisas, a interação acontece apenas na direção z e, portanto, podemos escrever este potencial WCA como

$$U(z) = \begin{cases} U_{LJ}(z) - U_{LJ}(z_{cw}), & z \leq z_{cw} \\ 0, & z > z_{cw}, \end{cases} \quad (5.2)$$

enquanto que no caso de paredes com placas rugosas, o potencial WCA atua em todas as direções, podendo ser representado por

$$U(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(r_{cw}), & r \leq r_{cw} \\ 0, & r > r_{cw}, \end{cases} \quad (5.3)$$

onde $U_{LJ}(z)$ e $U_{LJ}(r)$ são potenciais LJ 12-6. O raio de corte em ambos os casos é de $z_{cw} = r_{cw} = 2^{1/6}r_0$. O potencial WCA está representado na Fig. 5.2 pela linha tracejada.

Tabela 5.1: Parâmetros do potencial de interação partícula-partícula em unidades de Å e kcal/mol.

Parâmetros	Valores	Parâmetros	Valores
a	9.065	w_1	0.253
b	4.044	w_2	1.767
ϵ	0.006	w_3	2.363
σ	4.218	w_4	0.614
c_1	2.849	h_1	-0.5685
c_2	1.514	h_2	3.626
c_3	4.569	h_3	-0.451
c_4	5.518	h_4	0.230

5.2 Métodos e detalhes computacionais

O comportamento dinâmico e termodinâmico do fluido de duas escalas, sendo uma atrativa, foi estudado através de simulações de dinâmica molecular usando o *ensemble* NVT, onde o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) do sistema são mantidos fixos. Para manter fixa a temperatura, usamos novamente o termostato de Nosé-Hoover [163, 164], com parâmetro de acoplamento $Q = 2$. As partículas do fluido interagem através do potencial dado pela Eq. (5.1), com raio de corte $r_c = 3.5r_0$.

O fluido foi confinado por dois tipos diferentes de placas paralelas: lisas e rugosas. Enquanto uma das placas está localizada em $z = 0$, a outra está em $z = d$, ambas fixas. As placas lisas foram modeladas por um campo de força na direção z de confinamento. A interação partícula-parede ocorre através de um potencial WCA

de forma contínua, conforme Eq. 5.2. As placas rugosas foram modeladas por um conjunto de partículas esféricas dispostas numa rede quadrada de lado L . Neste caso, o fluido e as paredes também interagem através de um potencial WCA, conforme Eq. 5.3.

Para obtermos o limite termodinâmico, aplicamos condições periódicas nas direções não confinadas (x e y). Da mesma forma que nos trabalhos anteriores, determinamos uma distância efetiva $d_e \approx d - \sigma$ [87, 136], onde desconsideramos o espaço vazio entre as placas e as camadas de partículas mais próximas. Ao longo deste trabalho, quando estivermos nos referindo à densidade do sistema (ρ), estamos considerando sua densidade efetiva $\rho_e = N/(d_e L^2)$.

Estudamos sistemas com as seguintes separações de placas: $d = d/r_0 = 2.5, 4.2, 5.2$ e 10.0 . Em cada caso simulamos várias temperaturas e densidades para obtermos seus diagramas de fases completos. Para sistemas com separações de placas de $d = 2.5, 4.2$ e 5.2 , usamos $N = 507$ partículas, enquanto que para $d = 8.0$ usamos $N = 546$. A configuração inicial do sistema foi definida por duas estruturas diferentes: sólida e líquida. Os estados de equilíbrio foram encontrados depois de 2×10^6 passos, seguidos por 4×10^6 passos de simulação. Usamos 0.001 como passo de tempo em unidades reduzidas e as médias das quantidades físicas de interesse foram obtidas a cada 50 passos de simulação depois de equilibrado o sistema. O uso de configurações iniciais tanto no estado sólido quanto no líquido é necessário para conseguirmos identificar corretamente o estado final do sistema, evitando metaestabilidade. A energia do sistema ao longo do tempo e as pressões paralela e perpendicular como função da densidade também foram analisadas com o objetivo de verificar a estabilidade termodinâmica.

De forma similar aos estudos anteriores, queremos analisar as propriedades estruturais e as anomalias na densidade e na difusão dos sistemas. Também queremos entender a influência da rugosidade das placas na localização dos pontos críticos. A pressão paralela foi calculada usando a expressão de Virial para as direções x e y , conforme Eq. 2.7, enquanto que o coeficiente de difusão lateral foi determinado através do deslocamento quadrático médio, usando a relação de Einstein (Eq. 2.13). A estrutura do sistema foi estudada através da função de distribuição radial lateral, $g_{\parallel}(r_{\parallel})$, calculada em regiões específicas entre as placas. A definição usual da $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ é dada pela Eq. 2.14.

Os cálculos foram feitos usando unidades reduzidas

$$r^* \equiv \frac{r}{r_0}, \quad \rho^* \equiv r_0^3 \rho, \quad \text{e} \quad \tau^* \equiv \left(\frac{\gamma}{m r_0^2} \right)^{1/2} \tau, \quad (5.4)$$

para a distância, densidade de partículas e tempo, respectivamente, e

$$P_{\parallel}^* \equiv \frac{r_0^3}{\gamma} P_{\parallel}, \quad T^* \equiv \frac{k_B}{\gamma} T \quad \text{e} \quad D_{\parallel}^* \equiv \frac{(m/\gamma)^{1/2}}{r_0} D_{\parallel}, \quad (5.5)$$

para a pressão, temperatura e coeficiente de difusão lateral, respectivamente. Omiti-

remos o símbolo * por simplicidade.

5.3 Diagrama de fases do sistema *bulk*

Antes de analisarmos o sistema sob confinamento, vamos apresentar o diagrama de fases pressão-temperatura do sistema *bulk*, originalmente obtido por Barraç Jr. et al. [54].

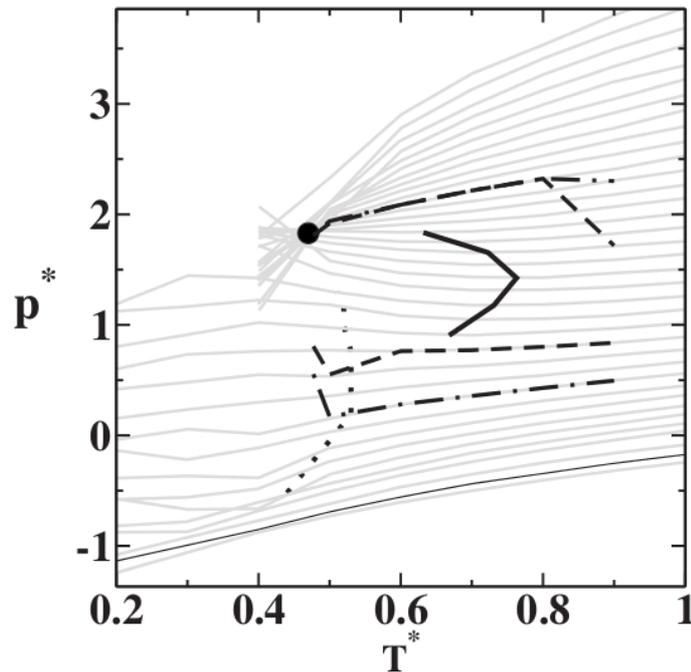


Figura 5.3: Diagrama de fases pressão-temperatura para o sistema não confinado. Podemos visualizar a anomalia na densidade (TMD) (linha sólida), os extremos na difusão (linha tracejada), os extremos no parâmetro de ordem translacional (linha pontilhada-tracejada), o limite entre as fases sólida e fluida (linha pontilhada) e o PCLL. O PCVL encontra-se em $P_c = 0.078$ e $T_c = 1.98$ e não é mostrado por simplicidade. Este diagrama foi obtido por Barraç Jr. et al. [54].

Na Fig. 5.3, o diagrama $P - T$ mostra a anomalia na densidade (TMD) (linha sólida), os extremos na difusão (linha tracejada), os extremos no parâmetro de ordem translacional (linha pontilhada-tracejada), o PCLL (esfera) e o limite entre as fases sólida e fluida (linha pontilhada), onde o sistema se solidifica e apresenta características de uma fase amorfa para baixas temperaturas e baixas pressões.

Para altas temperaturas, o fluido apresenta fases fluida e vapor, que coexistem numa linha de transição de primeira ordem (linha sólida a pressões baixas). Esta linha termina no PCVL, localizado em $P_c = 0.078$ e $T_c = 1.98$ que, por simplicidade, não é mostrado. Para baixas temperaturas e altas pressões, no entanto, o sistema

apresenta duas fases líquidas, cuja linha de coexistência termina no PCLL, localizado em $P_c = 1.86$ e $T_c = 0.48$.

Vejamos na próxima seção quais são os efeitos do confinamento por placas lisas e rugosas sobre estas propriedades do sistema.

5.4 Resultados

5.4.1 Placas lisas

O sistema confinado por placas lisas é ilustrado na figura 5.1 (a). As placas são modeladas por um campo de força do tipo WCA (Eq. 5.2) e interagem com o fluido continuamente na direção z de confinamento. A Fig. 5.4 mostra o perfil de densidade transversal para placas separadas a distâncias (a) $d = 2.5$, (b) $d = 5.2$ e (c) $d = 8.0$ a uma temperatura $T = 0.80$ e várias densidades. Verificamos que a formação de camadas depende do grau de confinamento e da densidade do fluido confinado, o que está de acordo com resultados obtidos pelos modelos SPC/E [109] e mW [114].

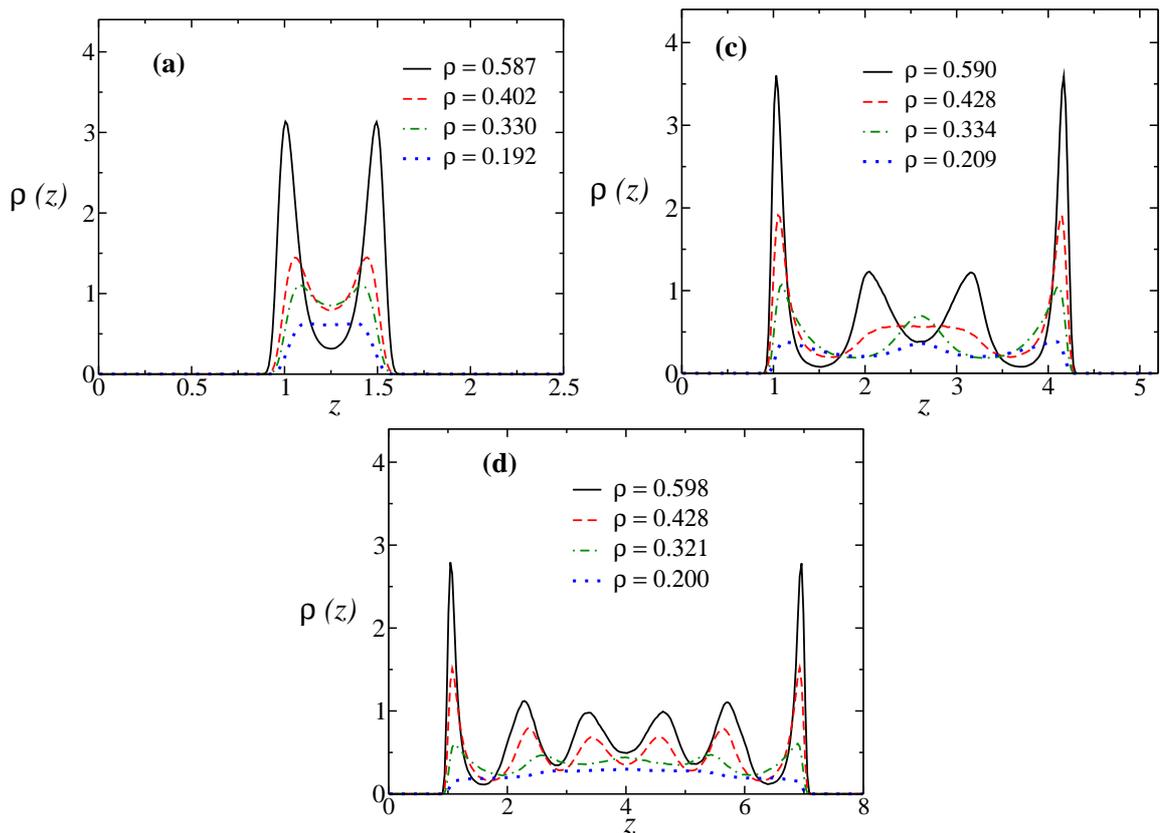


Figura 5.4: Perfil de densidade transversal para sistemas confinados por placas lisas a uma temperatura $T = 0.80$ e diferentes densidades para separação de placas de (a) $d = 2.5$, (b) $d = 5.2$ e (c) 8.0 . O confinamento para $d = 4.2$ apresenta a formação de duas ou três camadas de partículas e não é mostrado por simplicidade.

Para altos graus de confinamento ($d = 2.5$), o fluido se estrutura em uma ou duas camadas, dependendo da sua densidade. Por exemplo, na Fig. 5.4 (a), a formação de duas camadas acontece para $\rho = 0.587$, enquanto que a formação de apenas uma camada ocorre para $\rho = 0.192$. Para graus de confinamento intermediários ($d = 5.2$), há a formação de três ou quatro camadas de partículas, como podemos verificar na Fig. 5.4 (b). Em contrapartida, para sistemas fracamente confinados ($d = 8.0$), o sistema pode formar até seis camadas de partículas para altas densidades ou um perfil do tipo *bulk* para densidades baixas. O sistema com placas separadas por uma distância de $d = 4.2$ apresenta a formação de duas ou três camadas de partículas e não mostramos por simplicidade.

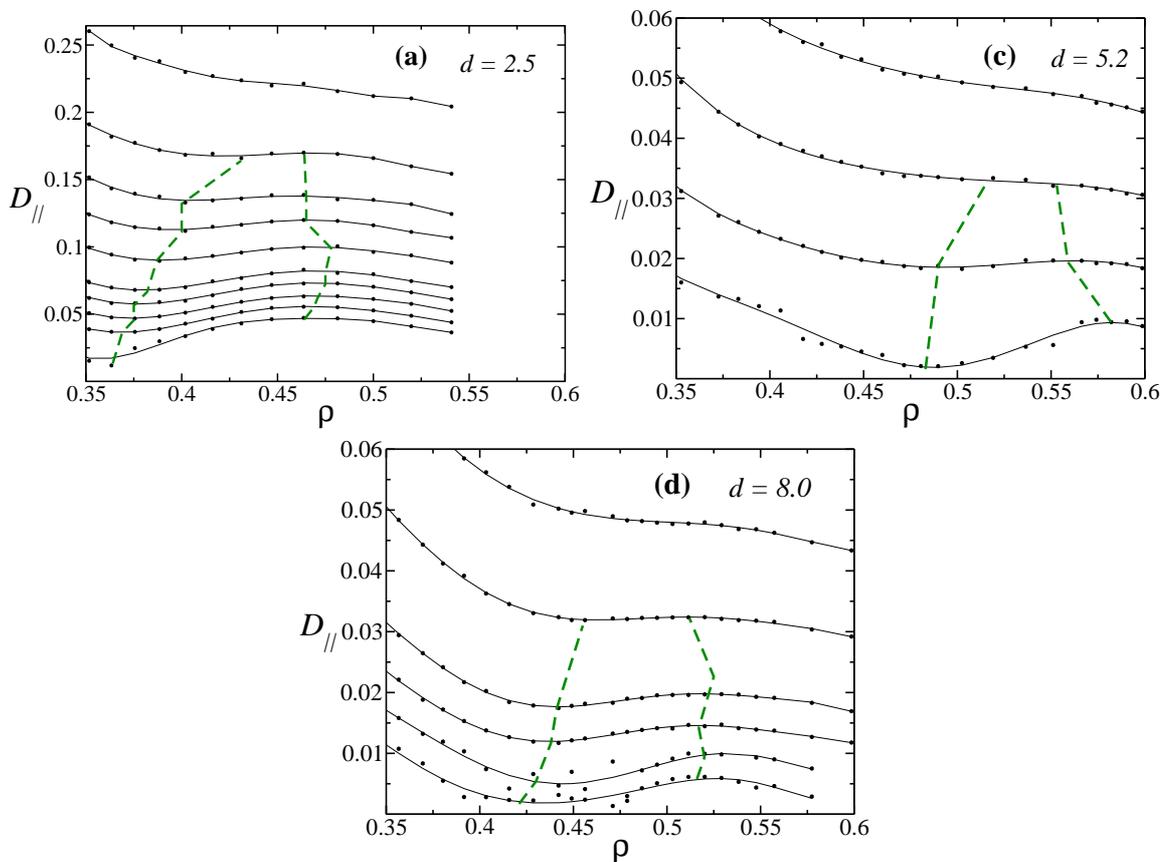


Figura 5.5: Coeficiente de difusão na direção paralela às placas como função da densidade (a) $d = 2.5$ e isothermas 0.60, 0.65, ..., 1.50, (b) $d = 5.2$ e isothermas 0.50, 0.55, ..., 0.80 e (c) $d = 8.0$ e isothermas 0.45, 0.50, ..., 0.80. Os pontos representam os dados simulados e as linhas sólidas são ajustes polinomiais. As linhas tracejadas verdes limitam a região onde a difusão apresenta seu comportamento anômalo.

Em todos os sistemas analisados foi observada anomalia na difusão, que se caracteriza pelo aumento no coeficiente de difusão do fluido quando aumentamos a pressão (ou densidade) do sistema. Para fluidos normais, este coeficiente decresce monotonicamente quando comprimimos o sistema. A Fig. 5.5 mostra o coeficiente de difusão na direção paralela ($D_{||}$) às placas como função da densidade para (a) $d = 2.5$,

(b) $d = 5.2$ e (c) $d = 8.0$. O intervalo em temperatura e densidade onde ocorre anomalia na difusão muda para cada grau de confinamento diferente. A anomalia na difusão para placas separadas a uma distância de $d = 2.5$ se estende para temperaturas de até $T = 1.25$, enquanto que para os outros casos, esta anomalia se estende até apenas $T = 0.70$. Concluimos que o grau de confinamento tem forte influência também sobre a dinâmica do sistema, conforme já previsto em trabalhos envolvendo nanotubos [151] e placas lisas hidrofóbicas [87].

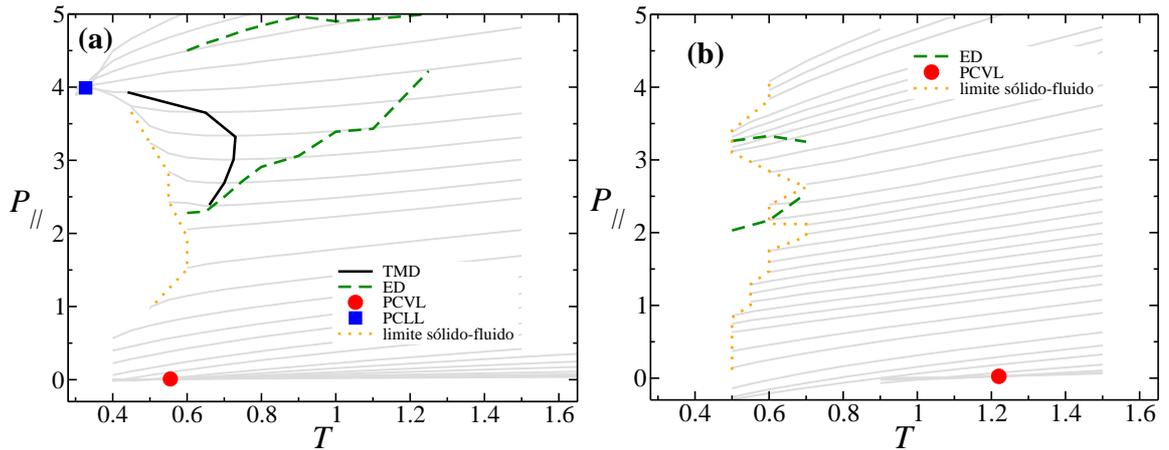


Figura 5.6: Diagrama de fases da pressão paralela como função da temperatura para sistemas com placas lisas separadas por distâncias de (a) $d = 2.5$ e (b) $d = 5.2$. O sistema para $d = 4.2$ apresenta resultados similares a $d = 5.2$ e não é mostrado por simplicidade.

Além da anomalia na difusão, também buscamos encontrar a anomalia na densidade (TMD). Como já abordamos nos capítulos anteriores, a anomalia na densidade no diagrama pressão-temperatura é determinada através da expressão $(\partial P_{||}/\partial T)_\rho = 0$, que indica os valores de T onde a densidade apresenta um valor máximo a $P_{||}$ constante. Analisamos primeiramente um sistema altamente confinado, com $d = 2.5$. O seu diagrama de fases da pressão paralela como função da temperatura corresponde à Fig. 5.6 (a). A linha sólida representa a linha de TMD.

Uma outra propriedade importante deste potencial é a presença de dois pontos críticos: o ponto crítico vapor-líquido (PCVL) a baixas densidades (círculo) e o ponto crítico líquido-líquido (PCLL) a densidades altas (quadrado). O sistema não confinado (*bulk*) apresenta o PCVL em $P_c = 0.078$ e $T_c = 1.98$ e o PCLL em $P_c = 1.86$ $T_c = 0.48$. Observando a Fig. 5.6 (a) e comparando com os valores do sistema *bulk*, verificamos que o PCVL se deslocou para uma região de temperaturas mais baixas, sem mudança significativa no valor da pressão. Entretanto, o PCLL, além de se deslocar para temperaturas menores, também se deslocou para uma região de pressões maiores que no *bulk*, o que está em pleno acordo com resultados obtidos para modelos teóricos envolvendo fluidos tipo-água [165] e para o modelo TIP4P [166]. A linha tracejada representa os extremos observados na difusão e a linha pontilhada indica o limite entre as fases sólida e fluida. Em princípio, o deslocamento do ponto crítico para

temperaturas baixas é natural. A parede aumenta a entropia do sistema, favorecendo a fase desordenada fluida.

Para uma separação de placas intermediária, correspondente a $d = 5.2$, obtivemos o diagrama da Fig. 5.6 (b). Nesta situação, continuamos observando a presença do PCVL, deslocado para temperaturas mais baixas, porém não conseguimos determinar a linha de TMD nem o PCLL. Isto é devido à cristalização do fluido justamente na região onde a TMD e o PCLL apareceriam. Como o sistema cristaliza, não conseguimos localizá-los. O mesmo comportamento foi observado para $d = 4.2$, porém não mostramos por simplicidade.

Em princípio, seria de se esperar que a linha de solidificação e o PCLL se movessem para temperaturas mais baixas. A expectativa seria que o confinamento dificultasse o ordenamento do sistema, fazendo com que a linha de solidificação se deslocasse para temperaturas mais baixas que o deslocamento em temperatura do PCLL. No entanto, observa-se um comportamento contrário para a cristalização do sistema. O sistema confinado tem temperatura de cristalização (T_m) maior que o sistema *bulk*. Os nossos resultados parecem indicar que T_m não é monotônica com d , algo que foi observado em experimentos [92]. Estes resultados, no entanto, não são surpreendentes porque o potencial de interação partícula-partícula apresenta dois mínimos característicos localizados em $r \approx 1.66$ e $r \approx 2.22$, o que leva a uma competição adicional e a um resultado não monotônico, que facilitam a solidificação do sistema para graus de confinamento específicos, no caso $d = 4.2$ e $d = 5.2$.

Para entendermos de uma maneira mais clara a solidificação do sistema a altas temperaturas no diagrama de fases com $d = 4.2$ e 5.2 , mostramos na Fig. 5.7 (a) a energia potencial média como função da temperatura, (b) o perfil de densidade transversal, (c) a $g_{||}(r_{||})$ e (d) o deslocamento quadrático médio lateral para $d = 5.2$ e $\rho = 0.536$. Observamos claramente a transição de primeira ordem entre uma fase sólida e outra líquida. Um comportamento descontínuo foi detectado para $T = 0.60$. Para $T < 0.60$, as energias têm um valor baixo, os perfis de densidades e as $g_{||}(r_{||})$ tem uma estrutura bem definida e o $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ é relativamente baixo, apresentando um comportamento típico de uma fase sólida amorfa. Enquanto isso, para $T \geq 0.60$, a energia apresenta valores maiores e os perfis de densidade, as $g_{||}(r_{||})$ e os $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ apresentam um comportamento característico de fase líquida. Transições de fase sólido-fluido de primeira ordem também são observadas para o modelo TIP5P confinado por placas lisas hidrofóbicas, como mostrado no trabalho de Han et al. [167].

Para o caso em que as separações das placas é maior, com $d = 8.0$, obtivemos um diagrama de fases correspondente à Fig. 5.8. Como o sistema já não está mais fortemente influenciado pelas placas confinantes, suas propriedades não apresentam mudanças significativas. Tanto a linha de TMD obtida quanto os pontos críticos se localizam em regiões do digrama de fases muito parecidas com os valores obtidos para o sistema *bulk*.

A localização dos pontos críticos vapor-líquido e líquido-líquido obtidos para o confinamento por placas lisas é mostrado nas Figs. 5.9 (a) e (b), respectivamente. Os efeitos do confinamento sobre os pontos críticos da água são diversos e dependem do

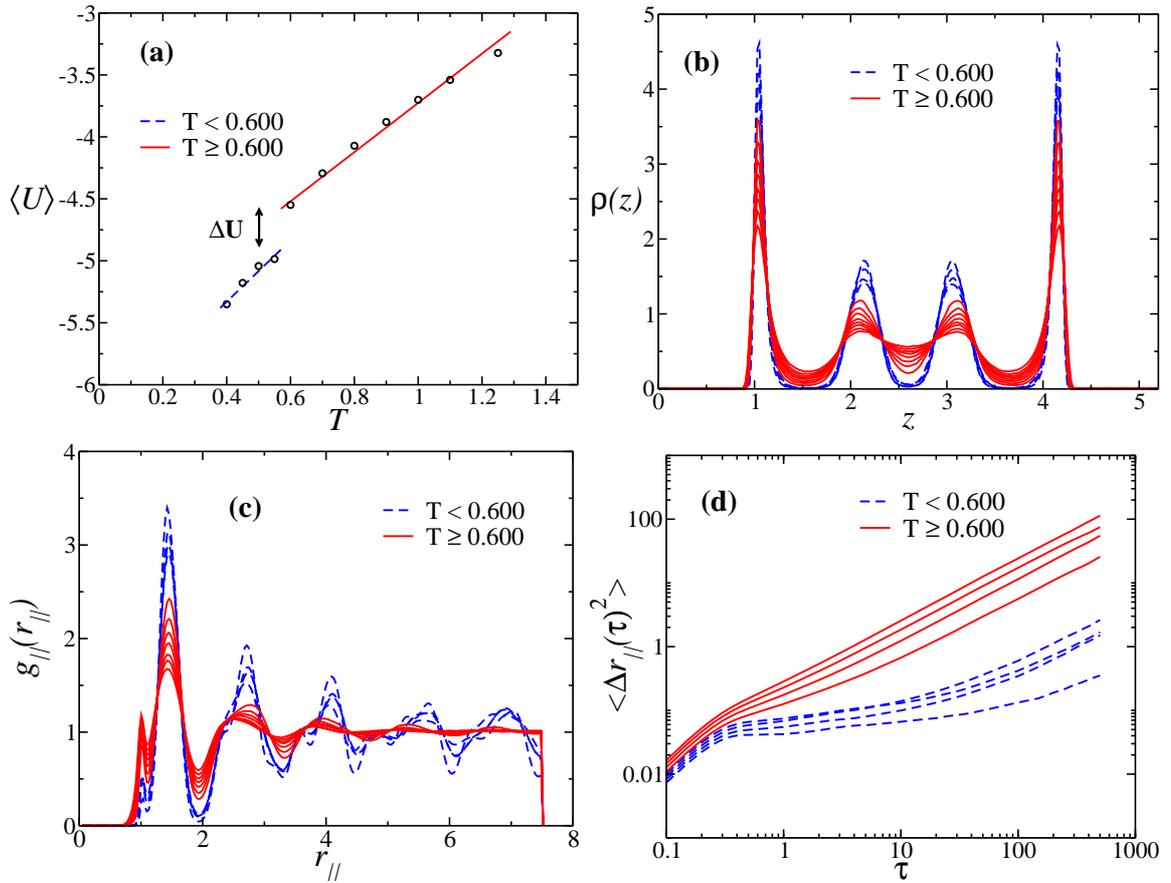


Figura 5.7: Sistema para placas separadas a $d = 5.2$ e densidade $\rho = 0.536$. Em (a), temos a energia potencial média como função da temperatura, em (b) mostramos o perfil de densidade transversal, em (c) as correspondentes funções de distribuição radial lateral ($g_{||}(r_{||})$) para a camada de contato e em (d) o deslocamento quadrático médio lateral.

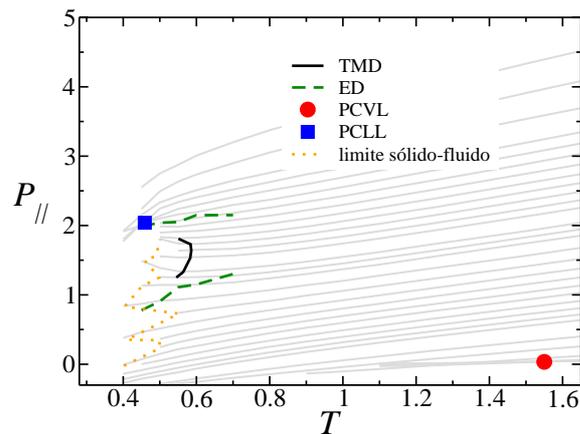


Figura 5.8: Diagrama de fases da pressão paralela como função da temperatura para sistemas com placas lisas separadas por $d = 8.0$.

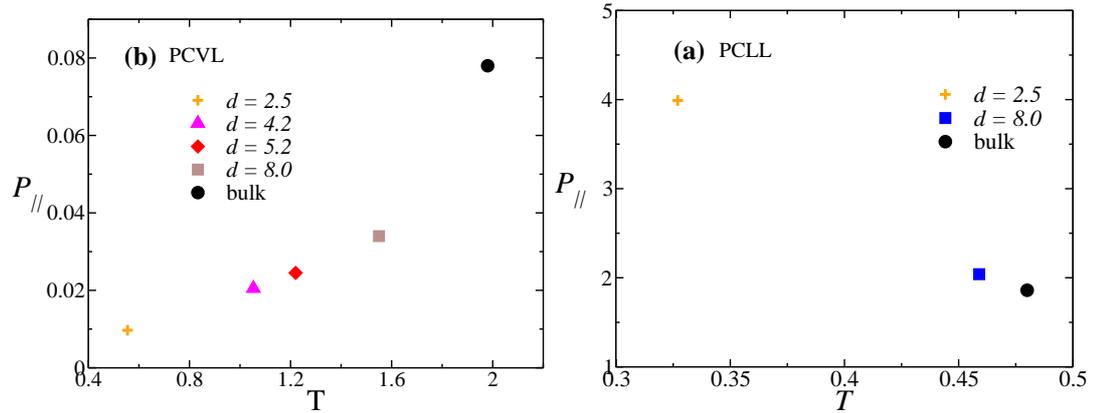


Figura 5.9: Localização dos pontos críticos (a) vapor-líquido e (b) líquido-líquido para todas as distâncias entre placas lisas.

sistema que está sendo considerado. Por exemplo, quando a água é confinada em um sistema de matrizes porosas hidrofóbicas [168], o PCLL e a linha de TMD se deslocam para temperaturas mais baixas e pressões mais altas que o *bulk*, o que está de acordo com os nossos resultados. Entretanto, em soluções aquosas de NaCl, Corradini e Gallo [169] mostram que o aumento da concentração de sal em água (TIP4P) desloca o PCLL para temperaturas mais altas e pressões mais baixas que o sistema *bulk*.

No caso da solidificação, resultados experimentais apontam para um comportamento não monotônico e fortemente dependente da qualidade das paredes [92]. Veremos a seguir que a rugosidade das placas confinantes também apresenta efeitos consideráveis na solidificação do sistema e na localização das anomalias e pontos críticos.

5.4.2 Placas rugosas

O segundo cenário estudado corresponde ao fluido confinado por placas rugosas. Neste caso, as placas foram modeladas por um conjunto de partículas esféricas dispostas em uma rede quadrada de área L^2 , como mostra a Fig. 5.1 (b). A interação entre fluido e placas é dada por um potencial WCA (Eq. 5.3). A formação de camadas novamente é observada para estes sistemas de um modo bastante similar ao que foi visto na seção anterior (Fig. 5.4) para placas lisas, apresentando pequenas diferenças. Na Fig. 5.10 mostramos alguns perfis de densidade transversal para placas lisas e rugosas para (a) $d = 2.5$ e $\rho = 0.310$, (b) $d = 5.2$ e $\rho = 0.334$ e (c) $d = 8.0$ e $\rho = 0.321$, todos a uma temperatura de $T = 0.80$. A diferença na estruturação das partículas é maior quando o grau de confinamento é alto, que no caso corresponde a $d = 2.5$. Para $d = 8.0$, o fluido apresenta basicamente o mesmo perfil de densidade para ambos os tipos de confinamento e a formação de camadas não é tão intensa.

Também estamos interessados em saber se as demais propriedades dos sistemas apresentam alguma mudança quando o meio confinante muda de liso para rugoso. A Fig. 5.11 mostra o coeficiente de difusão na direção paralela às placas como função da

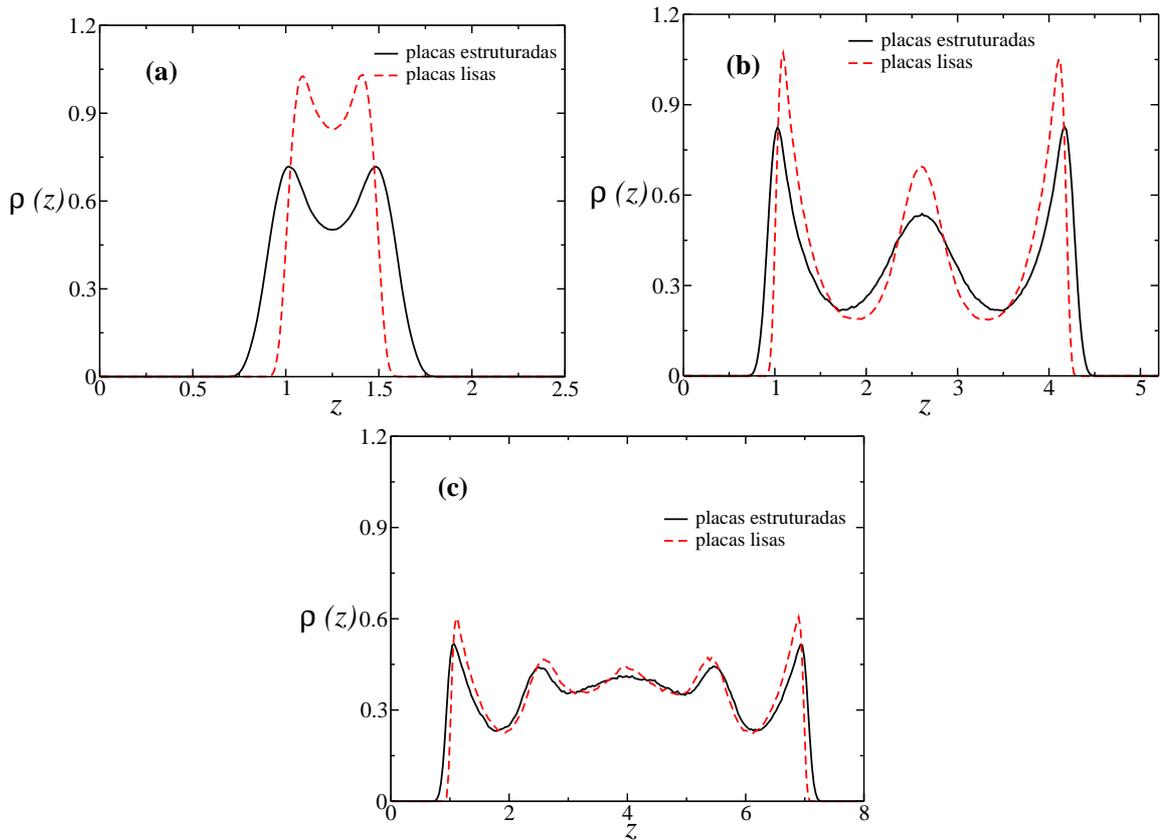


Figura 5.10: Comparação entre os perfis de densidade transversal para sistemas confinados por placas rugosas e lisas para uma temperatura de $T = 0.80$ e diferentes densidades para (a) $d = 2.5$, (b) $d = 5.2$ e (c) 8.0 . Não mostramos os resultados para $d = 4.2$ por simplicidade.

densidade do fluido para (a) $d = 2.5$, (b) $d = 5.2$ e (c) $d = 8.0$. A anomalia na difusão foi observada para sistemas com placas separadas a $d = 4.2$ (não mostrado), $d = 5.2$ e $d = 8.0$, enquanto que para $d = 2.5$ nenhum comportamento anômalo foi observado na difusão do sistema para o intervalo de temperaturas estudado (temperaturas muito baixas apresentam solidificação).

Comparando o comportamento dinâmico dos sistemas, verificamos que o fluido confinado entre placas rugosas se comporta completamente diferente dos casos em que o confinamento ocorre para placas lisas, principalmente para altos graus de confinamento. Para $d = 2.5$, o sistema confinado por placas lisas apresenta um amplo intervalo de anomalia na difusão (Fig. 5.5), enquanto que para sistemas com placas rugosas, o fluido apresenta um comportamento dinâmico normal, sem presença de anomalias no intervalo de temperaturas estudado.

Os diagramas de fases da pressão paralela como função da temperatura são mostrados na Fig. 5.12 para (a) $d = 2.5$, (b) $d = 5.2$ e (c) $d = 8.0$. De forma similar ao que foi feito na seção anterior, determinamos as linhas de TMD para cada caso (linha sólida), os extremos na difusão (linha tracejada), os pontos críticos líquido-

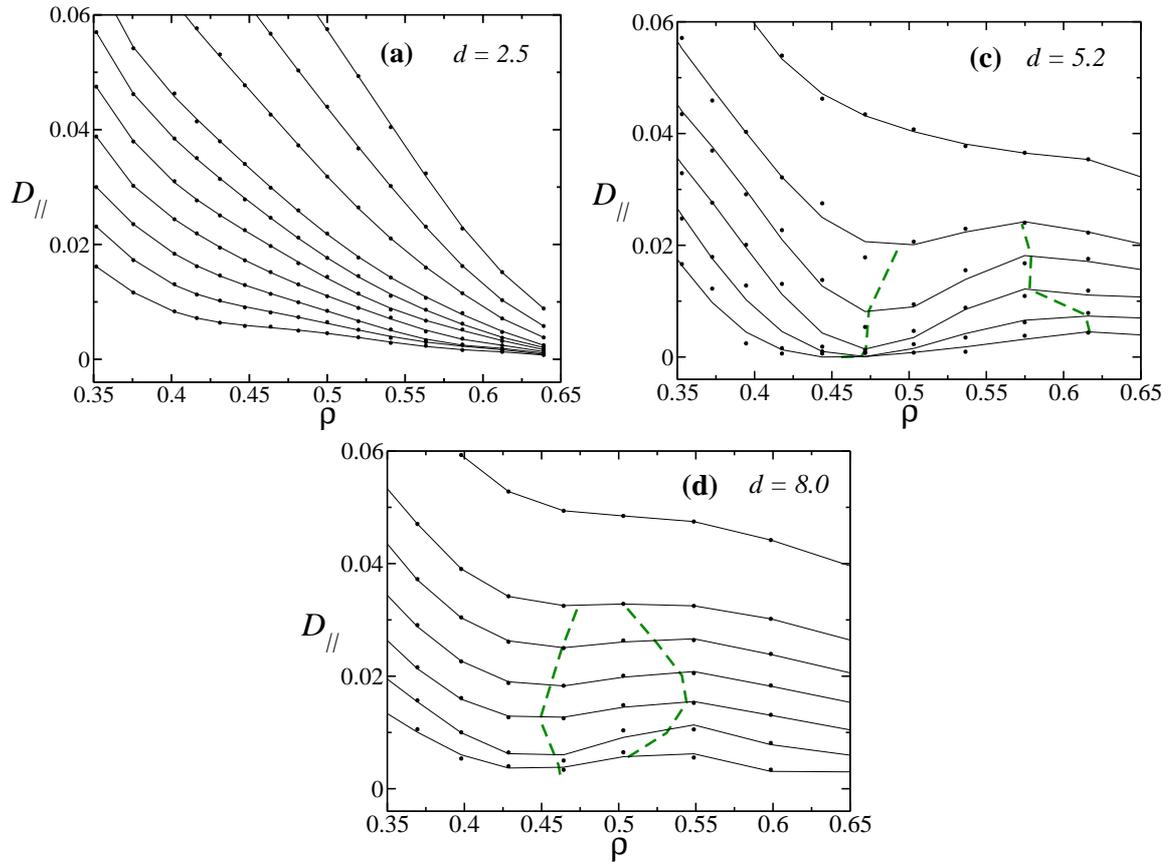


Figura 5.11: Coeficiente de difusão na direção paralela às placas como função da densidade para (a) $d = 2.5$ e isothermas 0.50, 0.55, ..., 1.10, (b) $d = 5.2$ e isothermas 0.40, 0.45, ..., 0.80, e (c) $d = 8.0$ e isothermas 0.30, 0.40, ..., 0.80. Os pontos representam os dados obtidos por simulação, as linhas sólidas são ajustes polinomiais e as linhas tracejadas limitam a região onde a difusão apresenta seu comportamento anômalo.

líquido (esfera) e vapor-líquido (quadrado) e os limites entre as fases sólida e fluida (linha pontilhada).

Para placas separadas a uma distância $d = 2.5$, as anomalias na densidade e na difusão e o PCLL vão para um região de temperaturas muito baixas onde o sistema está completamente congelado, o que nos impede de determinar seus valores. Conseguimos localizar de maneira precisa apenas o PCVL. A solidificação do sistema neste caso é similar ao que aconteceu na seção anterior para as separações de $d = 4.2$ e $d = 5.2$, porém de forma mais intensa, de forma que não conseguimos detectar nem sequer a anomalia na difusão. Zangi também observou solidificação em água (TIP5P) confinada por placas rugosas hidrofóbicas [170].

As anomalias se tornam mensuráveis para valores mais altos de d , como $d = 4.2$ (não mostrado) e 5.2 (Fig. 5.12 (b)), onde conseguimos determinar tanto a anomalia na difusão quanto a linha de TMD. Os pontos críticos líquido-líquido e vapor-líquido também foram encontrados. Para $d = 8.0$, o sistema se comporta de maneira bastante similar ao caso não confinado (*bulk*) (ver ref. [54]) e ao sistema com placas lisas

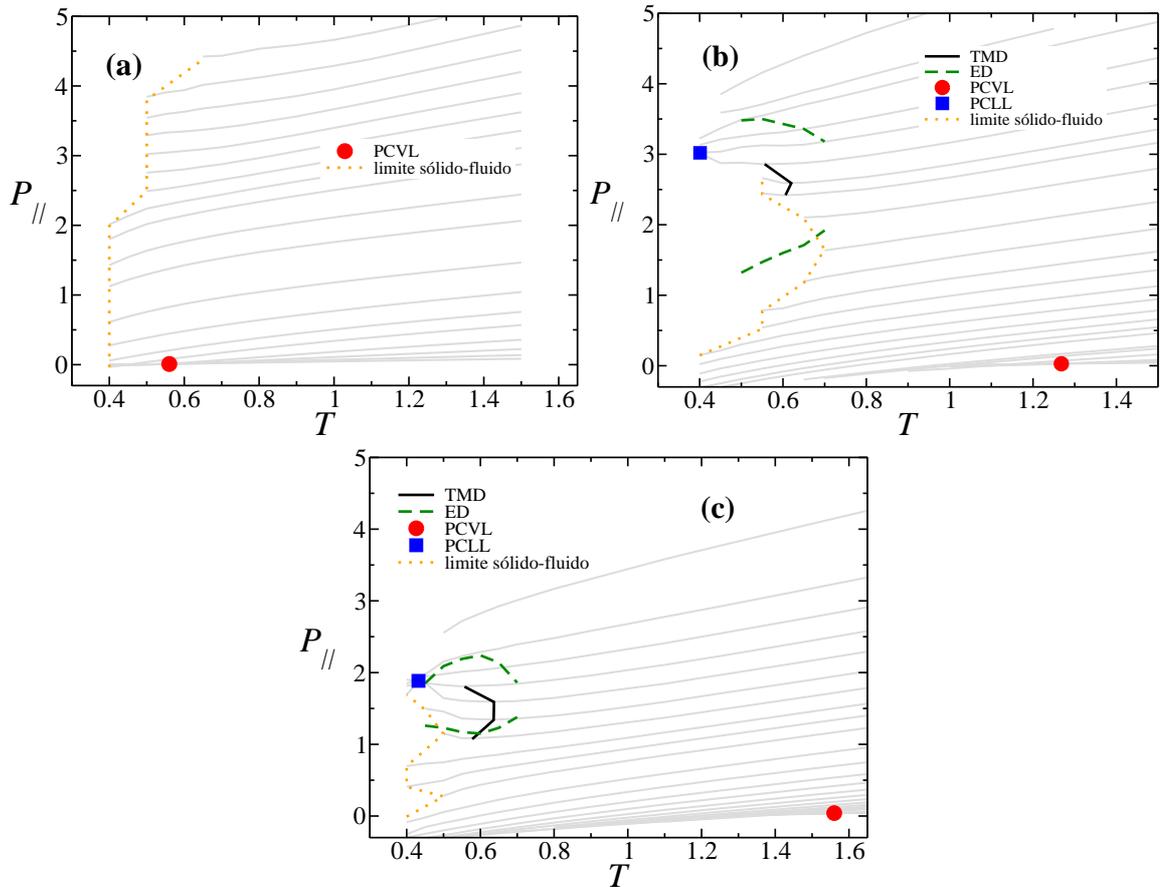


Figura 5.12: Pressão paralela como função da temperatura para sistemas com placas rugosas separadas por distâncias de (a) $d = 2.5$, (b) $d = 5.2$ e (c) $d = 8.0$. O sistema com placas separadas a uma distância de $d = 4.2$ é similar ao caso de $d = 5.2$ e não é mostrado por simplicidade.

mostrada na Fig. 5.8.

A Fig. 5.13 mostra o comportamento dos pontos críticos (a) líquido-líquido e (b) vapor-líquido para os diferentes sistemas estudados. A localização de ambos os pontos críticos muda com a distância entre as placas. Conforme o grau de confinamento aumenta, o PCLL se desloca para temperaturas mais baixas e pressões mais altas, enquanto que o PCVL se desloca para temperaturas mais baixas e pressões mais baixas também. Não conseguimos determinar o PCLL para $d = 2.5$ devido a solidificação do sistema para altas temperaturas. Verificamos, portanto, que nossos resultados preveem o efeito do tamanho dos poros sobre a cristalização do fluido e também sobre a localização das anomalias e pontos críticos [72, 91–93].

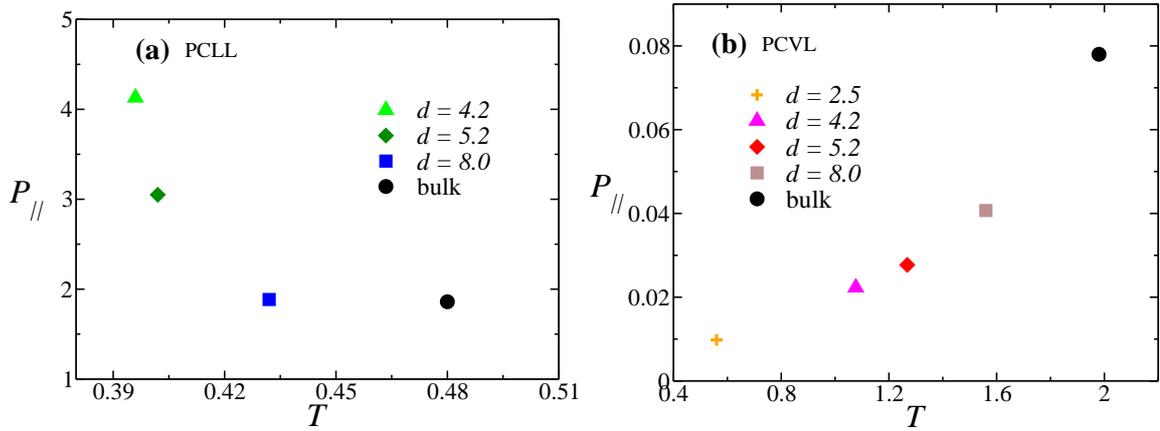


Figura 5.13: Localização dos pontos críticos (a) líquido-líquido e (b) vapor-líquido para todas as distâncias entre placas rugosas.

5.5 Resumo

Neste capítulo, estudamos os efeitos de dois tipos de confinamento nas propriedades de um fluido tipo água: placas lisas e placas rugosas. Estudamos o comportamento estrutural, dinâmico e termodinâmico do fluido e encontramos resultados diferentes para os dois tipos confinamento. Enquanto que os sistemas confinados por placas lisas apresentou solidificação para separações intermediárias de placas ($d = 4.2$ e 5.2), as placas rugosas apresentaram comportamento similar para separações menores, como $d = 2.5$. A localização das anomalias e dos pontos críticos é altamente afetada pelo grau de confinamento do sistema e também pelo tipo de interação partícula-parede. Verificamos que a rugosidade das superfícies confinantes são fatores determinantes para o entendimento das propriedades do fluido. Estes resultados foram recentemente submetidos para publicação [126].

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, estudamos os efeitos que o confinamento por placas têm sobre as propriedades de fluidos tipo-água. Primeiramente analisamos um modelo de partículas que interagem através de um potencial puramente repulsivo de duas escalas, que apresenta anomalias termodinâmica, dinâmica e estrutural, similares às observadas para a água. O confinamento por placas fixas, rugosas e fracamente hidrofóbicas provoca a estruturação das partículas em camadas. Além de mudanças significativas na estruturação do sistema, também observamos que as regiões de anomalia no diagrama de fases $P_{\parallel} \times T$ se desloca para temperaturas menores, pressões e densidades maiores.

Adicionalmente, estudamos os efeitos que os confinamentos hidrofóbico e hidrofílico provocam na cristalização da camada de contato e na temperatura de solidificação do sistema. Verificamos que os confinamentos hidrofílicos provocam a estruturação do sistema para temperaturas mais elevadas que os confinamentos hidrofóbicos. Para os confinamentos hidrofóbicos, as propriedades anômalas do fluido se deslocam para temperaturas menores que no *bulk*, enquanto que em confinamentos hidrofílicos ocorre o contrário e as propriedades do sistema se deslocam para temperaturas maiores que no *bulk*.

Também procuramos compreender os efeitos da mobilidade das placas sobre a anomalia na difusão e no diagrama de fases $P_{\perp} \times \rho$. Verificamos que os sistemas com placas fixas apresentam anomalia na difusão, enquanto que em sistemas com placas flutuantes este comportamento não foi observado. Além disso, também observamos transições de fase estrutural de primeira ordem nas camadas de contato para sistemas com placas fixas, com a consequente obtenção de três pontos críticos. Para altas pressões, as transições de fases aparecem para os sistemas de placas flutuantes, que também apresenta superdifusão para temperaturas muito baixas. Associamos este resultado com a entropia adicional que a mobilidade das placas acrescenta à energia livre do sistema.

A análise da estrutura do sistema através do parâmetro de ordem translacional e da entropia de excesso nos permitiu identificar uma nova anomalia induzida pelo confinamento. Esta nova anomalia acontece para modelos com pequena parte atrativa,

que apresentam transição estrutural de duas para três camadas de partículas. Acrescentando atração ao potencial de duas escalas, esta transição estrutural não acontece e, conseqüentemente, a nova anomalia estrutural também não é mais verificada.

Por fim, estudamos um modelo de fluido que, além das anomalias, também apresenta os pontos críticos líquido-vapor e líquido-líquido. Estudamos os efeitos que os confinamentos por placas lisas e rugosas têm sobre as propriedades anômalas do sistema e sobre a localização dos pontos críticos do modelo. Verificamos que a rugosidade das placas tem forte influência no comportamento estrutural das partículas do fluido e, conseqüentemente, na cristalização e localização dos pontos críticos.

As publicações das referências [121–127, 150] se encontram anexadas no final deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] FRANZESE, G.; BIANCO, V.; ISKROV, S. Water at interface with proteins. *Food Biophys.*, v. 6, p. 186–198, 2011. [1](#)
- [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.
- [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. [1](#)
- [4] D. CORRADINI, P. G.; ROVERE, M. Thermodynamics of supercooled water in solutions. *J. Phys.: Conf. Ser.*, v. 177, p. 012003, 2009. [1](#)
- [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. [1](#)
- [6] BORDIN, J. R.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C.; LEVIN, Y. Ion fluxes through nanopores and transmembrane channels. *Phys. Rev. E*, v. 85, p. 031914, 2012. [1](#)
- [7] CHAPLIN, M. Sixty-nine anomalies of water. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, January 2015. [1](#), [4](#)
- [8] JAGLA, E. A. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 061509, May 2001. [1](#)
- [9] VAN BEEST, B.; KRAMER, G.; VAN SANTEN, R. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Phys. Rev. Lett.*, v. 64, p. 1955, 1990. [3](#), [6](#)
- [10] STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, v. 31, p. 5262, 1985. [6](#)
- [11] GLOSLI, J. N.; REE, F. H. Liquid-liquid phase transformation in carbon. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 4659, 1999. [6](#)

- [12] VAN THIEL, M.; REE, F. H. High-pressure liquid-liquid phase change in carbon. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 3591, 1993. [6](#)
- [13] 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, 2000. [1](#), [6](#)
- [14] SHARMA, R.; CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. Entropy, diffusivity, and structural order in liquids with waterlike anomalies. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 204501, 2006. [1](#)
- [15] 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, Oct. 2004.
- [16] WILDING, N. B.; MAGEE, J. E. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 031509, Sep. 2002. [1](#)
- [17] CHAPLIN, M. Water: structure and science, 2015. Disponível em <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>. Acessado online em 11 de janeiro de 2015. [2](#), [4](#), [5](#)
- [18] WALLER, R. *Essays of natural experiments*. New York: Johnson Reprint Corporation, 1964. [2](#)
- [19] ANGELL, C. A.; KANNO, H. Density maxima at high-pressure supercooled water and liquid silicon dioxide. *Science*, Washington, v. 193, p. 1121–1122, 1976. [2](#)
- [20] KENNEDY, S. J.; WHEELER, J. C. On the density anomaly in sulfur at the polymerization transition. *J. Chem. Phys.*, v. 78, p. 1523, 1983. [2](#)
- [21] HEMMATI, M.; MOYNIHAN, C. T.; ANGELL, C. A. Interpretation of the molten BeF_2 viscosity anomaly in terms of a high temperature density maximum, and other waterlike features. *Chem. Phys.*, v. 115, p. 6663, 2001. [2](#)
- [22] THURN, H.; RUSKA, J. Change of bonding system in liquid $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys as shown by density measurements. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 22, p. 331, 1976. [2](#)
- [23] 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. [3](#), [4](#)
- [24] SHARMA, R.; MUDI, A.; CHAKRAVARTY, C. Diffusional anomaly and network dynamics in liquid silica. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 044705, 2006. [3](#)

- [25] ANGELL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20°C . *J. Chem. Phys.*, v. 65, p. 3063, 1976. [3](#)
- [26] 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. [4](#), [6](#)
- [27] 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. [3](#), [4](#)
- [28] 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. [5](#), [6](#)
- [29] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. Phase behaviour of metastable water. *Nature (London)*, v. 360, p. 324, 1992. [6](#)
- [30] 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.
- [31] CHEN, S. H.; MALLAMACE, F.; MOU, C. Y.; BROCCIO, M.; CORSARO, C.; FARAONE, A.; LIU, L. No title. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 103, p. 12974, 2006. [6](#)
- [32] LIU, L.; CHEN, S.-H.; FARAONE, A.; YEN, S.-W.; MOU, C.-Y. 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. [6](#), [11](#), [12](#), [13](#)
- [33] CHEN, S.-H.; MALLAMACE, F.; MOU, C.-Y.; BROCCIO, M.; CORSARO, C.; FARAONE, A.; LIU, L. The violation of the stokes-einstein relation in supercooled water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 103, p. 12974, 2006. [6](#), [11](#)
- [34] MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature (London)*, v. 396, p. 329, 1998. [6](#)
- [35] ANGELL, C. A.; OGUNI, M.; SICHINA, W. J. Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating. *J. Phys. Chem.*, v. 86, p. 998, 1982. [6](#)
- [36] LACKS, D. J. First-order amorphous-amorphous transformation in silica. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 4629, 2000. [6](#)
- [37] SASTRY, S.; ANGELL, C. A. Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon. *Nature Mater.*, v. 2, p. 739, 2003. [6](#)

- [38] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, v. 91, p. 6269, 1987. [6](#)
- [39] ABASCAL, J. L. F.; VEGA, C. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 234505, 2005. [6](#)
- [40] 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. 112, p. 8910, 2000. [6](#)
- [41] HEMMER, P. C.; STELL, G. Fluids with several phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 24, p. 1284, 1970. [6](#)
- [42] JAGLA, E. A. Phase behavior of a system of particles with core collapse. *Phys. Rev. E*, v. 58, p. 1478, Aug. 1998. [6](#)
- [43] XU, L.; BULDYREV, S.; ANGELL, C. A.; STANLEY, H. E. Thermodynamics and dynamics of the two-scale spherically symmetric jagla ramp model of anomalous liquids. *Phys. Rev. E*, v. 74, p. 031108, 2006. [6](#)
- [44] YAN, Z.; BULDYREV, S. V.; GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H. E. Structural order for one-scale and two-scale potentials. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 130604, 2005. [59](#)
- [45] XU, L.; KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S.-H.; POOLE, P.; SCIOR-TINO, F.; STANLEY, H. E. Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 102, p. 16558, 2005.
- [46] 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. [7](#), [8](#), [14](#)
- [47] CAMP, P. Dynamics in a two-dimensional core-softened fluid. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 031507, 2005.
- [48] WILDING, N. B.; MAGEE, J. E. Phase behavior and thermodynamic anomalies of core-softened fluids. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 031509, Sep. 2002.
- [49] ALMARZA, N. G.; CAPITAN, J. A.; CUESTA, J. A.; LOMBA, E. Phase diagram of a two-dimensional lattice gas model of a ramp system. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 124506, 2009.
- [50] FOMIN, D. Y.; ; GRIBOVA, N. V.; RYZHOV, V. N.; STISHOV, S. M.; FRENKEL, D. Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions. *J. Chem. Phys.*, v. 129, p. 064512, 2008.

- [51] 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, 2001. [7](#)
- [52] FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. The widom line of supercooled water. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 19, n. 20, p. 205126, May 2007. [6](#)
- [53] 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. [7](#)
- [54] JR, N. M. B.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic and structural anomalies for shoulder-like potentials. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 094504, 2009. [14](#), [62](#), [66](#), [74](#)
- [55] DA SILVA, J. N.; SALCEDO, E.; DE 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. [7](#), [14](#), [50](#), [52](#), [59](#), [60](#)
- [56] DE OLIVEIRA, A. B.; FRANZESE, G.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. Water-like hierarchy of anomalies in a continuous spherical shouldered potential. *J. Chem. Phys.*, v. 128, p. 064901, 2008. [7](#)
- [57] 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, 2000. [8](#), [59](#)
- [58] ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. D. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature (London)*, v. 409, p. 318, Jan. 2001. [9](#), [52](#)
- [59] ERRINGTON, J. E.; DEBENEDETTI, P. G.; TORQUATO, S. Quantification of order in the lennard-jones system. *J. Chem. Phys.*, v. 118, p. 2256, 2003.
- [60] 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. [8](#), [52](#), [59](#)
- [61] RAVECHÉ, H. J. Entropy and molecular correlation functions in open systems. i. derivation. *J. Chem. Phys.*, v. 55, p. 2242, 1971. [9](#), [52](#)
- [62] BARANYAI, A.; EVANS, D. J. Direct entropy calculation from computer simulation of liquids. *Phys. Rev. A*, v. 40, p. 3817, 1989. [9](#), [52](#), [60](#)
- [63] ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M.; MITTAL, J. Excess-entropy-based anomalies for a waterlike fluid. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 244502, 2006. [9](#), [59](#), [60](#)

- [64] FOMIN, Y. D.; RHYZOV, V. N.; KLUMOV, B. A.; TSIOK, E. N. How to quantify structural anomalies in fluids? *J. Chem. Phys.*, v. 141, p. 034508, 2014. [10](#), [59](#)
- [65] DUDALOV, D. E.; FOMIN, Y. D.; TSIOK, E. N.; RHYZOV, V. N. How dimensionality changes the anomalous behavior and melting scenario of a core-softened potential system? *Soft Matter*, v. 10, p. 4966–4976, 2014. [10](#)
- [66] DUDALOV, D. E.; FOMIN, Y. D.; TSIOK, E. N.; RHYZOV, V. N. Melting scenario of the two-dimensional core-softened system: First-order or continuous transition? *Journal of Physics: Conference Series*, v. 510, p. 012016, 2014.
- [67] DUDALOV, D. E.; FOMIN, Y. D.; TSIOK, E. N.; RHYZOV, V. N. Anomalous melting scenario of the two-dimensional core-softened system. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 112, p. 157803, 2014. [10](#), [59](#)
- [68] CÍCERO, G.; GROSSMAN, J. C.; SCHWEGLER, E.; GYGI, F.; GALLI, G. Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, p. 1871, 2008. [11](#)
- [69] CHU, X.-Q.; LIU, K.-H.; TYAGI, M. S.; MOU, C.-Y.; CHEN, S.-H. Low temperature dynamics of water confined in a hydrophobic mesoporous material. *Phys. Rev. E.*, v. 82, p. 020501, 2010. [11](#)
- [70] MALLAMACE, F.; CORSARO, C.; BROCCIO, M.; GONZÁLEZ-SEGREDO, C. B. N.; SPOOREN, J.; CHEN, S.-H.; STANLEY, H. E. Nmr evidence of a sharp change in a measure of local order in deeply supercooled confined water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 105, p. 12725, 2008. [11](#)
- [71] 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. [12](#)
- [72] MORISHIGE, K.; NOBUOKA, K. X-ray diffraction studies of freezing and melting of water confined in a mesoporous adsorbent (mcm-41). *J. Chem. Phys.*, v. 107, p. 6965, 1997. [12](#), [13](#), [26](#), [75](#)
- [73] MORISHIGE, K.; KAWANO, K. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 4867, 1999. [12](#), [13](#)
- [74] KOGA, K.; GAO, G. T.; TANAKA, H.; ZENG, X. C. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature (London)*, v. 412, p. 802, 2001. [12](#)
- [75] HUMMER, G.; RASAIHA, J. C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature (London)*, v. 414, p. 188, 2001. [12](#)

- [76] GALLO, P.; ROVERE, M. Structural properties and liquid spinodal of water confined in a hydrophobic environment. *Phys. Rev. E*, v. 76, p. 061202, 2007. [12](#)
- [77] STREKALOVA, E. G.; LUO, J.; STANLEY, H. E.; FRANZESE, G.; BULDYREV, S. V. Confinement of anomalous liquids in nanoporous matrices. *Phys. Rev. Lett.*, v. 109, p. 105701, 2012.
- [78] BONNAUD, P. A.; COASNE, B.; PELLENQ, R. J.-M. Molecular simulation of water confined in nanoporous silica. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 22, p. 284110, 2010.
- [79] PIZIO, O.; DOMINGUEZ, H.; PUSZTAI, L.; SOKOLOWSKI, S. A core-softened fluid model in disordered porous media. grand canonical monte carlo simulation and integral equations. *Physica A*, Amsterdam, v. 388, p. 2278, 2009. [12](#)
- [80] BELLISSENT-FUNEL, M.; SRIDIDORBEZ, R.; BOSIO, L. X-ray and neutron-scattering studies of the structure of water at a hydrophobic surface. *J. Chem. Phys.*, v. 104, p. 10023, 1996. [12](#)
- [81] 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. [12](#)
- [82] KOGA, K.; H.TANAKA. Phase diagram of water between hydrophobic surfaces. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 104711, 2005. [12](#)
- [83] LUPKOWSKI, M.; VAN SWOL, F. Computer simulation of fluids interacting with fluctuating walls. *J. Chem. Phys.*, v. 93, p. 737, 1990.
- [84] CHOUDHURY, N. Dynamics of water at the nanoscale hydrophobic confinement. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 064505, 2010. [12](#)
- [85] 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. [12](#)
- [86] 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.
- [87] KUMAR, P.; BULDYREV, S. V.; SCIORTINO, F.; ZACCARELLI, E.; STANLEY, H. E. Static and dynamic anomalies in a repulsive spherical ramp liquid: Theory and simulation. *Phys. Rev. E*, v. 72, p. 021501, 2005. [12](#), [13](#), [14](#), [20](#), [21](#), [31](#), [32](#), [51](#), [65](#), [69](#)
- [88] MALESCIO, G.; FRANZESE, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Effect of hydrophobic solutes on the liquid-liquid critical point. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 061504, 2005. [12](#)

- [89] HOLT, J. K.; PARK, H. G.; WANG, Y. M.; STADERMANN, M.; ARTYUKHIN, A. B.; GRIGOROPULOS, C. P.; NOY, A.; BAKAJIN, O. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, Washington, v. 312, p. 1034, 2006.
- [90] WHITBY, M.; CAGNON, L.; ANS N. QUIRKE, M. T. Enhanced fluid flow through nanoscale carbon pipes. *Nanoletters*, v. 8, p. 2632, 2008. [12](#)
- [91] ERKO, M.; CADE, N.; MICHETTE, A. G.; FINDENEGG, G. H.; PARIS, O. Confinement-induced structural changes of water studied by raman scattering. *Phys. Rev. B*, v. 84, p. 104205, 2011. [12](#), [13](#), [26](#), [28](#), [75](#)
- [92] DESCHAMPS, J.; AUDONNET, F.; BRODIE-LINDER, N.; SCHOEFFEL, M.; ALBA-SIMIONESCO, C. A thermodynamic limit of the melting/freezing processes of water under strongly hydrophobic nanoscopic confinement. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, p. 1440, 2010. [13](#), [28](#), [70](#), [72](#)
- [93] JÄHNERT, S.; CHÁVEZ, F. V.; SCHAUMANN, G. E.; SCHREIBER, A.; SCHÖNHOFF, M.; FINDENEGG, G. H. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. [12](#), [13](#), [75](#)
- [94] CUI, S. T.; CUMMINGS, P. T.; COCHRAN, H. D. Molecular simulation of the transition from liquidlike to solidlike behavior in complex fluids confined to nanoscale gaps. *J. Chem. Phys.*, v. 114, p. 7189, 2001. [12](#), [28](#)
- [95] JABBARZADEH, A.; HARROWELL, P.; TANNER, R. I. Low friction lubrication between amorphous walls: Unraveling the contributions of surface roughness and in-plane disorder. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 034703, 2006. [12](#)
- [96] JAKOBTORWEIHEN, S.; VERBEEK, M. G.; LOWE, C. P.; F. J. KEIL, .; SMIT, B. Understanding the loading dependence of self-diffusion in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 044501, 2005. [12](#)
- [97] CHEN, H.; JOHNSON, J. K.; SHOLL, D. S. Transport diffusion of gases is rapid in flexible carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B Lett.*, v. 110, p. 1971–1975, 2006.
- [98] QIN, X.; YUAN, Q.; ZHAO, Y.; XIE, S.; LIU, Z. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes. *Nanoletters*, v. 11, p. 2173, 2011. [12](#)
- [99] HANSEN, E. W.; STÖKER, M.; SCHMIDT, R. Low-temperature phase transition of water confined in mesopores probed by nmr. influence on pore size distribution. *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 2195, 1996. [12](#)
- [100] OVERLOOP, K.; GERVEN, L. V. Freezing phenomena in adsorbed water as studied by nmr. *J. of Magnet. Res.*, v. 101, p. 179, 1992. [12](#)

- [101] MORISHIGE, K.; KAWANO, K. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 4867, 1999. [12](#)
- [102] MORISHIGE, K.; IWASAKI, H. X-ray study of freezing and melting of water confined within sba-15. *Langmuir*, Washington, v. 19, p. 2808, 2003. [12](#)
- [103] HWANG, D. W.; CHU, C.-C.; SINHA, A. K.; HWANG, L.-P. Dynamics of supercooled water in various mesopore sizes. *J. Chem. Phys.*, v. 126, p. 044702, 2007. [13](#)
- [104] BELLISSENT-FUNEL, M.-C.; LAL, J.; BOSIO, L. Structural study of water confined in porous glass by neutron scattering. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 4246, 1993. [13](#)
- [105] KASTELOWITZ, N.; JOHNSTON, J. C.; MOLINERO, V. The anomalously high melting temperature of bilayer ice. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 124511, 2010. [13](#)
- [106] AKCAKAYIRAN, D.; MAUDER, D.; HESS, C.; SIEVERS, T. K.; KURTH, D. G.; SHENDEROVICH, I.; LIMBACH, H. H.; FINDENEGG, G. H. Carboxylic acid-doped sba-15 silica as a host for metallo-supramolecular coordination polymers. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 14637, 2008. [13](#)
- [107] JELASSI, J.; GROSZ, T.; BAKO, I.; BELISSENT-FUNEL, M. C.; DORE, J. C.; CASTRICUM, H. L.; SRIDI-DORBEZ, R. Structural studies of water in hydrophilic and hydrophobic mesoporous silicas: an x-ray and neutron diffraction study at 297 k. *J. Chem. Phys.*, v. 134, p. 064509, 2011. [13](#)
- [108] SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M.; JAZDZEWSKA, M.; HUANG, L. L.; GUBBINS, K. E. Melting behavior of water in cylindrical pores: carbon nanotubes and silica glasses. [13](#)
- [109] GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Effect of temperature on the structure and phase behavior of water confined by hydrophobic, hydrophilic, and heterogeneous surfaces. *J. Phys. Chem. B*, v. 113, p. 13723, 2009. [13](#), [14](#), [28](#), [32](#), [67](#)
- [110] LOMBARDO, T. G.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Structural and mechanical properties of glassy water in nanoscale confinement. *Faraday Discuss.*, v. 141, p. 359, 2009. [13](#), [14](#)
- [111] GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates. *Phys. Rev. E*, v. 73, p. 041604, 2006. [13](#), [14](#)

- [112] 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. [13](#)
- [113] STREKALOVA, E. G.; MAZZA, M. G.; STANLEY, H. E.; FRANZESE, G. Hydrophobic nanoconfinement suppresses fluctuations in supercooled water. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 24, p. 064111, 2012. [14](#)
- [114] E. B. MOORE, J. T. A.; MOLINERO, V. Liquid-ice coexistence below the melting temperature for water confined in hydrophilic and hydrophobic nanopores. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 7507, 2012. [14](#), [28](#), [32](#), [67](#)
- [115] ZANGI, R.; MARK, A. E. Bilayer ice and alternate liquid phases of confined water. *J. Chem. Phys.*, v. 119, p. 1694, 2003. [14](#)
- [116] HAN, S.; CHOI, M. Y.; KUMAR, P.; STANLEY, H. E. Phase transitions in confined water nanofilms. *Nature Physics*, v. 6, p. 685, 2010. [14](#)
- [117] GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Phase transitions induced by nanoconfinement in liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 050603, 2009. [14](#), [20](#), [21](#), [31](#)
- [118] P. GALLO, M. R.; SPOHR, E. Glass transition and layering effects in confined water: a computer simulation study. *J. Chem. Phys.*, v. 113, p. 11324, 2000.
- [119] E. G. SOLVEYRA, E. DE LA LLAVE, D. A. S.; MOLINERO, V. Melting and crystallization of ice in partially filled nanopores. *J. Chem. Phys. B*, v. 115, p. 14196, 2011. [14](#), [32](#)
- [120] S. R.-V. CASTRILLON, N. GIOVAMBATTISTA, I. A. 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, 2009. [14](#), [31](#)
- [121] KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Model of waterlike fluid under confinement for hydrophobic and hydrophilic particle-plate interaction potentials. *Phys. Rev. E*, v. 89, p. 012110, 2014. [15](#), [32](#), [50](#), [51](#), [78](#)
- [122] KROTT, L. B.; BORDIN, J. R. Distinct dynamical and structural properties of a core-softened fluid when confined between fluctuating and fixed walls. *J. Chem. Phys.*, v. 139, p. 154502, 2013. [45](#), [46](#), [47](#), [49](#)
- [123] BORDIN, J. R.; KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Surface phase transition in anomalous fluid in nanoconfinement. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, p. 9497, 2014. [49](#)
- [124] BORDIN, J. R.; KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. High pressure induced phase transition and superdiffusion in anomalous fluid confined in flexible nanopores. *J. Chem. Phys.*, v. 141, p. 144502, 2014. [49](#)

- [125] KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. New structural anomaly induced by nanoconfinement. *J. Phys. Chem. B*, v. Accepted, 2015. [61](#)
- [126] KROTT, L. B.; BORDIN, J. R.; JR, N. B. M.; BARBOSA, M. C. Effects of nanopore structure on anomalies and phase transitions of core-softened fluids. *Submitted*, 2014. [76](#)
- [127] DE LA CALLEJA, E. M.; KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Order-disorder transition in confined fluid. *Submitted*, 2014. [15](#), [78](#)
- [128] 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. [16](#), [35](#), [40](#), [50](#)
- [129] 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. [16](#), [39](#), [50](#)
- [130] WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSEN, H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, v. 54, p. 5237, 1971. [17](#), [18](#)
- [131] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 1695, 1985. [19](#)
- [132] HOOVER, W. G. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, v. 34, p. 2499, 1986. [19](#)
- [133] 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. [20](#), [21](#)
- [134] S. HAN, P. K.; STANLEY, H. E. Absence of a diffusion anomaly of water in the direction perpendicular to hydrophobic nanoconfining walls. *Phys. Rev. E*, v. 77, p. 030201, 2008.
- [135] P. KUMAR, S. H.; STANLEY, H. E. Anomalies of water and hydrogen bond dynamics in hydrophobic nanoconfinement. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21, p. 504108, 2009.
- [136] P. KUMAR, F. W. STARR, S. V. B.; STANLEY, H. E. Effect of water-wall interaction potential on the properties of nanoconfined water. *Phys. Rev. E*, v. 75, p. 011202, 2007. [20](#), [21](#), [65](#)
- [137] 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, 2000. [21](#)

- [138] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulations of liquids*. 1st. ed. Oxford: Clarendon Press, 1987. [22](#), [34](#)
- [139] GALLO, P.; RICCI, M. A.; ROVERE, M. Layer analysis of the structure of water confined in vycor glass. *J. Chem. Phys.*, v. 116, p. 342, 2002. [23](#)
- [140] A. JABBARZADEH, P. H.; TANNER, R. I. Crystal bridge formation marks the transition to rigidity in a thin lubrication film. *Phys. Rev. Lett.*, v. 96, p. 206102, 2006. [28](#)
- [141] A. JABBARZADEH, P. H.; TANNER, R. I. Crystal bridges, tetratic order, and elusive equilibria: The role of structure in lubrication films. *J. Phys. Chem. B*, v. 111, p. 11354, 2007. [28](#)
- [142] RULLICH, M.; WEISS, V. C.; FRAUENHEIM, T. Molecular dynamics simulations of the tribological behaviour of a water-lubricated amorphous carbon-fluorine pecvd coating. *Model. Sim. Mater. Sci Eng.*, v. 21, p. 055027, 2013. [28](#)
- [143] MADDOX, M. W.; GUBBINS, K. E. A molecular simulation study of freezing/melting phenomena for lennard-jones methane in cylindrical nanoscale pores. *J. Chem. Phys.*, v. 107, p. 9659, 1997. [28](#)
- [144] DE OLIVEIRA, A. B.; NEVES, E. B.; GAVAZZONI, C.; PAUKOWSKI, J. Z.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. Liquid crystal phase and water-like anomalies in a core-softened shoulder-dumbbells system. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 164505, 2010. [28](#)
- [145] LUPOWSKI, M.; VAN SMOL, F. Computer simulation of fluids interacting with fluctuating walls. *J. Chem. Phys.*, v. 93, p. 737, 1990. [34](#)
- [146] STRIOLO, A. The mechanism of water diffusion in narrow carbon nanotubes. *Nanoletters*, v. 6, p. 633, 2006. [35](#)
- [147] ZHENG, Y.; YE, H.; ZHANG, Z.; ZHANG, H. Polyaniline nanofibers obtained by interfacial polymerization for high-rate supercapacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, p. 964, 2012. [35](#), [40](#), [47](#), [48](#)
- [148] DE LOS SANTOS, F.; FRANZESE, G. Relations between the diffusion anomaly and cooperative rearranging regions in a hydrophobically nanoconfined water monolayer. *Phys. Rev. E*, v. 85, p. 010602, 2012. [37](#)
- [149] BORDIN, J. R.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. Relation between flow enhancement factor and structure for core-softened fluids inside nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, v. 117, p. 7047–7056, 2013. [37](#), [38](#), [39](#), [46](#), [50](#)
- [150] KROTT, L.; BARBOSA, M. C. Anomalies in a waterlike model confined between plates. *J. Chem. Phys.*, v. 138, p. 084505, 2013. [50](#), [78](#)

- [151] BORDIN, J. R.; DE OLIVEIRA, A. B.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. Diffusion enhancement in core-softened fluid confined in nanotubes. *J. Chem. Phys.*, v. 137, p. 084504, 2012. [38](#), [40](#), [46](#), [47](#), [50](#), [69](#)
- [152] DE OLIVEIRA, A. B.; SALCEDO, E.; CHAKRAVARTY, C.; BARBOSA, M. C. Entropy, diffusivity and the energy landscape of a water-like fluid. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 234509, 2010. [39](#), [59](#)
- [153] ZANGI, R.; MARK, A. E. Bilayer ice and alternate liquid phases of confined water. *J. Chem. Phys.*, v. 119, p. 1694, 2003. [40](#)
- [154] FARIMANI, A. B.; ALURU, N. R. Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: from fickian to ballistic motion. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 12145, 2011. [40](#), [48](#)
- [155] NANOK, T.; ARTRITH, N.; PANTU, P.; BOPP, P. A.; LIMTRAKUL, J. Structure and dynamics of water confined in single-wall nanotubes. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, p. 2103, 2009. [45](#)
- [156] F, G. A.; SILLY, G.; HAIDOUX, A.; CLEVELUT; BOURGOGNE, D.; FLANK, A.-M.; LAGARDE, P.; PEREIRA, A. S.; BANTIGNIES, J.-L.; CAMBON, O.; HAINES, J. Effect of h2o on the pressure-induced amorphization of alpo4-54.xh2o. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, p. 3651, 2014. [45](#)
- [157] ALLEN, P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, Oxford, 1987. [50](#), [52](#)
- [158] 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. 72, p. 011202, 2007. [51](#)
- [159] MITTAL, J.; ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M. Quantitative link between single-particle dynamics and static structure of supercooled liquids. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 18147, 2006. [59](#)
- [160] CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. Diffusivity, excess entropy and the potential energy landscape of monoatomic liquids. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 014507, 2006. [60](#)
- [161] HEAD-GORDON, T.; STILLINGER, F. H. An orientational perturbation theory for pure liquid water. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 3313, 1993. [63](#)
- [162] WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSEN, H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, v. 54, p. 5237, 1971. [64](#)
- [163] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 1695, 1985. [64](#)

- [164] HOOVER, W. G. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, v. 34, p. 2499, 1986. [64](#)
- [165] 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. [69](#)
- [166] STREKALOVA, E. G.; CORRADINI, D.; MAZZA, M.; BULDYREV, S.; GALLO, P.; FRANZESE, G.; STANLEY, H. Effect of hydrophobic environments on the hypothesized liquid-liquid critical point of water. *Journal of Biological Physics*, v. 38, p. 97–111, 2012. [69](#)
- [167] HAN, S.; CHOI, M. Y.; KUMAR, P.; STANLEY, H. E. Phase transitions in confined water nanofilms. *Nature Phys.*, v. 6, p. 685, 2010. [70](#)
- [168] STREKALOVA, E. G.; CORRADINI, D.; MAZZA, M.; BULDYREV, S. V.; GALLO, P.; FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. Effect of hydrophobic environments on the hypothesized liquid-liquid critical point of water. *J. Biol. Phys.*, v. 38, p. 97, 2011. [72](#)
- [169] CORRADINI, D.; GALLO, P. Liquid-liquid coexistence in nacl aqueous solutions: a simulation study of concentration effects. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 14161, 2011. [72](#)
- [170] 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. [74](#)