

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS E
ESTRUTURAIS DA ÁGUA CONFINADA ENTRE PLACAS
HIDROFÓBICAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ana Claudia Kipper

Santa Maria, RS, Brasil

2013

PPGFís/UFSM, RS

KIPPER, Ana Claudia

Mestre

2013

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS E ESTRUTURAIS DA ÁGUA CONFINADA ENTRE PLACAS HIDROFÓBICAS

Ana Claudia Kipper

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: Prof. Leandro Barros da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS E ESTRUTURAIS DA
ÁGUA CONFINADA ENTRE PLACAS HIDROFÓBICAS**

elaborada por
Ana Claudia Kipper

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Leandro Barros da Silva, Dr.
(Presidente/orientador)

Cláudia Lange dos Santos, Dra. (UNIFRA)

Fábio Mallmann Zimmer, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 26 de abril de 2013.

*" A tarefa não é tanto ver aquilo
que ninguém viu, mas pensar o que
ninguém ainda pensou sobre aquilo
que todo mundo vê"*

(Arthur Schopenhauer)

Á todos que me apoiaram nessa caminhada. Um mar
tranquilo não produz bons marinheiros.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Pedro e Neucila, pelo amor e carinho.

Agradeço, de forma especial, ao Thiago Fontana, por todo amor, carinho e compreensão. Obrigada por sempre estar ao meu lado.

Agradeço meus familiares, que sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida.

Agradeço a todos meus amigos e colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais (LEEMAT), pela ajuda e incentivo.

Meu especial agradecimento ao meu orientador, Leandro Barros da Silva, pelo incentivo, credibilidade e principalmente pela paciência durante esses dois anos de mestrado.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte dessa caminhada.

Agradeço o Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal (CAPES), pelo incentivo financeiro.

Agradeço a Deus, pela vida.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram diretamente ou indiretamente na minha formação. À todos meu sincero MUITO OBRIGADO.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS E ESTRUTURAIS DA ÁGUA CONFINADA ENTRE PLACAS HIDROFÓBICAS

AUTORA: ANA CLAUDIA KIPPER

ORIENTADOR: LEANDRO BARROS DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 26 de abril de 2013.

Neste trabalho estudamos as propriedades da água confinada por folhas de grafeno via Dinâmica Molecular Clássica. O principal objetivo dessa dissertação é compreender como as propriedades dinâmicas e estruturais da água confinada podem ser alteradas devido ao confinamento geométrico, entre elas o perfil da densidade, a formação de camadas, o número médio de ligações de hidrogênio e o processo difusivo das moléculas de água. A geometria confinante foi construída através de duas folhas de grafeno alinhadas paralelamente uma em relação a outra separadas por uma distância "d". Tanto a distância "d" como a temperatura do sistema foram variadas de modo a obtermos diferentes graus de confinamento e condições termodinâmicas. Os valores utilizados foram $d=7, 9, 11, 15, 20, 25$ e 30Å e $T=280, 300$ e 320K . Além disso, todas as simulações foram realizadas com o código computacional GROMACS (do inglês *GROningen Machine for Chemical Simulations*) em um ensemble NVT (ensemble onde o número de partículas, volume e pressão são mantidos constantes) usando o modelo de água SPC/E (do inglês *Simple Point Charge/Extend*). Para esses sistemas foi encontrado que o confinamento induz a formação de camadas de moléculas de água e o número de camadas dependem do grau de confinamento. Devido a esta estruturação, foi analisado o número médio de ligações de hidrogênio por moléculas de água e a difusão dessas moléculas nas respectivas camadas (central e próximas as paredes confinantes). Concluiu-se que a formação de camadas está diretamente relacionado com a quebra das ligações de hidrogênio.

Palavras chave: Água, grafeno, confinamento

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ANALYSIS OF STRUCTURAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF WATER CONFINED BETWEEN HYDROPHOBIC PLATES

AUTORA: ANA CLAUDIA KIPPER

ORIENTADOR: LEANDRO BARROS DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 26 de abril de 2013.

In this work we studied the properties of confined water by graphene sheets via Classical Molecular Dynamics. The main objective of this dissertation is to understand how the structural and dynamic properties of confined water can be changed due to the geometric confinement, including the density profile, formation of layering, the average number of hydrogen bonds and the diffusion process of water molecules. The confinement geometry is formed by two graphene sheets aligned parallel with respect to one another separated by a distance "d". Both the distance "d" as the system temperature were varied to obtain different degrees of confinement and thermodynamic conditions. Values used were $d=7, 9, 11, 15, 20, 25$ and 30\AA and $T=280, 300$ and 320K . Furthermore, all simulations were carried out with GROMACS (GROningen Machine for Chemical Simulations) code in a NVT ensemble (particle number, volume and pressure are kept constant) and using SPC/E (Simple Point Charge/Extend) water model. For these systems have been found that confinement induces the formation of layers of water molecules and the number of layers depend on the degree of confinement. Due to this structure, we analyzed the average number of hydrogen bonds with water molecules and these molecules in the respective diffusion layers (central and near the confining walls). It was concluded that the formation of layers is directly related to the breaking of hydrogen bonds.

Key Words: water, graphene, confinement

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Número de publicações por ano em periódicos científicos através da utilização das palavras chaves <i>water confined</i> , conforme o indexador Web of Science (SCIENTIFIC, Acesso em 28/01/2013).	14
Figura 1.2 – Representação estrutural de uma molécula de água. Os parâmetros r_{OH} e θ_{HOH} são responsáveis pela caracterização do comprimento de ligação entre os átomos O-H e o ângulo entre a ligação H-O-H.	15
Figura 1.3 – Representação das ligações de hidrogênio (HBs): (a) HB entre duas moléculas de água (b) Estrutura tetraédrica formada por quatro moléculas interligadas por HBs. Retirado de (CHAPLIN, 2013)	16
Figura 1.4 – Densidade da água (linha cheia) e líquidos normais (linha pontilhada) em função da temperatura do sistema à pressão constante. Retirada de (TANAKA, 1998).	17
Figura 1.5 – Comportamento anômalo de algumas propriedades da água: (a) calor específico c_p , (b) coeficiente de expansão térmica α_p e (c) compressibilidade isotérmica k_t . As linhas cheias representam o comportamento da água e as linhas pontilhadas o comportamento dos líquidos normais. Modificada de (STANLEY, 1999).	18
Figura 1.6 – Dados experimentais sobre o comportamento anômalo da difusão da água sob diferentes pressões. A figura também mostra a temperatura de máxima densidade (círculos vazios). Retirada de (ANGELL; FINCH; BACH, 1976).	19
Figura 1.7 – Coeficiente de difusão para várias temperaturas. Este coeficiente foi calculado para a água no estado <i>bulk</i> (preto) e no estado confinado (vermelho). Além disso, foi calculado a razão entre D_{bulk}/D_{conf} (verde). Retirada de (NAGY et al., 2007)	22
Figura 1.8 – Representação dos modelos computacionais da água utilizados em simulações:(a) SPC, SPC/E e TIP3P; (b) TIP5P e (c)TIP4P	24
Figura 1.9 – Imagem da estrutura atômica de uma folha de grafeno.	26
Figura 1.10 – Estruturas formadas a partir de uma matriz bidimensional de grafeno: (a)estrutura do fulereno, (b)nanotubo de carbono e (c)grafite. Retirada de (GEIM; NOVESELOV, 2007).	26
Figura 1.11 – (a) Estrutura de rede do grafeno vista através da uma rede triangular com dois átomos (A e B) na base expandida pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Estrutura da rede recíproca expandida pelos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Retirado (RIGO, 2010)	27
Figura 2.1 – Representação das interações não ligadas: (a) Interação de van der Waals; (b) Interação de Coulomb ou eletrostática.	30
Figura 2.2 – Representação do potencial de Lennard-Jones. Esse potencial é responsável pela descrição das interações entre os pares de moléculas não-ligadas em uma simulação de dinâmica molecular. Retirada de (SPOEL et al., 2010)	31
Figura 2.3 – Representação das interações Intramoleculares: (a) Estiramento de uma ligação; (b) Deformação do ângulo entre as ligações; (c) Deformação diedral da interação ou torção de uma ligação.	33
Figura 2.4 – Representação da aplicação das Condições Periódicas de Contorno em	

duas dimensões (PBC).	38
Figura 2.5 – Representação da aplicação da condição de "Minimum Image Convection" num dado ponto.	38
Figura 2.6 – Desenho representativo do raio de corte R_{cut} a partir de uma dada partícula.	39
Figura 2.7 – Desenho representativo das distribuições de carga utilizadas no método das Soma de Ewald.	40
Figura 2.8 – Desenho representativo do raio de referência utilizado como parâmetro na determinação da ligação de hidrogênio	44
Figura 3.1 – Representação da célula unitária utilizada nos cálculos de dinâmica molecular.	46
Figura 3.2 – Célula unitária utilizado na primeira etapa dos cálculos de dinâmica molecular.	47
Figura 3.3 – Célula unitária utilizada durante a etapa de acumulação de dados.	47
Figura 3.4 – Perfil da densidade transversal da água para diferentes temperaturas e distâncias. Figura (a) 7Å (b) 9Å (c) 11Å (d) 15Å	49
Figura 3.5 – Perfil da densidade transversal da água para diferentes temperaturas e distâncias. Figura (a) 20Å (b) 25Å (c) 30Å e (d) Água <i>bulk</i>	50
Figura 3.6 – Configuração das moléculas de água confinadas após as simulações computacionais para as distâncias (a) 7Å, (b) 9Å, (c) 11Å, (d) 15Å, (e) 20Å, (f) 25Å e (g) 30Å.	51
Figura 3.7 – Densidade máxima dos picos de água confinada para diferentes distância e temperatura.	52
Figura 3.8 – Densidade numérica da água confinada para diferentes graus de confinamento e temperatura.	53
Figura 3.9 – Variação angular das ligações de hidrogênio das moléculas de água em diferentes graus de confinamento e temperatura: (a)280K, (b)300K e (c)320K	55
Figura 3.10 – Variação do comprimento das ligações de hidrogênio das moléculas de água em diferentes graus de confinamento e temperatura: (a)280K, (b)300K e (c)320K	56
Figura 3.11 – Número médio de ligações de hidrogênio para diferentes graus de confinamento e temperatura. (a)280K, (b)300K e (c)320K.	58
Figura 3.12 – Função de autocorrelação da água para as temperaturas de: (a)280K, (b)300K e (c)320K.	59
Figura 3.13 – Coeficiente de difusão da água para diferentes temperaturas.	60
Figura 3.14 – Número médio de ligações de hidrogênio para as regiões laterais e intermediárias para as temperaturas de (a) 280K, (b) 300K e (c) 320K.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Principais propriedades experimentais da água no estado <i>bulk</i> à temperatura de 25°C (KARNIADAKIS; BESKOK; ALURU, 2004).	16
Tabela 1.2 – Parâmetros estruturais dos principais modelos computacionais de água. Valores retirados de (ZIELKIEWICZ, 2005; JORGENSEN et al., 1983). .	24
Tabela 1.3 – Principais propriedades físicas de alguns modelos computacionais de água. Os parâmetros \vec{p} , D , E_{config} e T_{max} são denotados como momento de dipolo, coeficiente de difusão, energia média configuracional e temperatura de máxima densidade. Todos os parâmetros foram calculados para temperatura de 25° e 1atm (KARNIADAKIS; BESKOK; ALURU, 2004).	25
Tabela 3.1 – Parâmetros de rede utilizados durante a simulação computacional. A primeira etapa é referente ao processo onde as moléculas preenchem a cavidade entre as placas de grafeno e a segunda etapa refere-se ao processo de acumulação de dados.	47
Tabela 3.2 – Número de moléculas de água confinadas para diferentes distâncias e temperaturas.	52
Tabela 3.3 – Coeficiente de difusão das regiões laterais (D_L), central (D_C) e total (D_T) de um sistema sob temperatura de 280K.	64
Tabela 3.4 – Coeficiente de difusão das regiões laterais (D_L), central (D_C) e total (D_T) de um sistema sob temperatura de 300K.	64
Tabela 3.5 – Coeficiente de difusão das regiões laterais (D_L), central (D_C) e total (D_T) de um sistema sob temperatura de 320K.	64

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Água	13
1.1.1 Propriedades Estruturais e Dinâmicas da Água <i>Bulk</i>	14
1.1.2 Propriedades Anômalas da Água <i>Bulk</i>	15
1.2 Água Confinada	19
1.3 Modelos Computacionais da Água	23
1.4 Paredes Confinantes (Grafeno)	25
2 METODOLOGIA	29
2.1 Campo de Força	29
2.1.1 Potencial Intermolecular	30
2.1.1.1 Interações de van der Waals (V_{vdW})	30
2.1.1.2 Interação de Eletrostática (V_{Elet})	32
2.1.2 Potencial Intramolecular	33
2.1.2.1 Potencial de Estiramento (V_{Lig})	33
2.1.2.2 Potencial Angular (V_{Ang})	34
2.1.2.3 Potencial de Torção Diedral (V_{Tor})	34
2.2 Equações do Movimento de Newton	35
2.3 Algoritmo de Verlet	36
2.4 Condições Periódicas de Contorno	37
2.5 Soma de Ewald	39
2.6 Ensemble	41
2.7 Cálculo das Propriedades Macroscópicas	42
2.7.1 Difusibilidade	42
2.7.2 Ligações de Hidrogênio (HB)	43
2.7.3 Tempo de Vida das Ligações de Hidrogênio	44
2.7.4 Função Autocorrelação	44
2.8 Parâmetros Utilizados Durante as Simulações	45
3 RESULTADOS	46
3.1 Configuração do Sistema	46
3.2 Análise das Propriedades da Água Confinada	48
3.2.1 Perfil da densidade	48
3.2.2 Distribuições de Ângulos e Comprimento das Ligações de Hidrogênio	54
3.2.3 Número Médio de Ligações de Hidrogênio por Molécula de Água	57
3.2.4 Função de Autocorrelação Temporal para as Ligações de Hidrogênio	59
3.2.5 Difusão Lateral	60
3.3 Análise das Propriedades da Água Confinada em Diferentes Camadas	61
3.3.1 Ligações de Hidrogênio para as Camadas Laterais e Central	61
3.3.2 Coeficiente de Difusão para as Camadas Laterais e Central	63
4 CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1 INTRODUÇÃO

A água é a substância mais importante para a manutenção da vida no planeta, uma vez que atua como solvente no transporte de substâncias, nos processos de termorregulação, lubrificação, entre outros. Apesar da água ser um fluido composto por moléculas quimicamente muito simples (H_2O), suas propriedades físico-químicas são bastantes complexas de tal forma que podemos considerar a água como um dos líquidos mais difíceis de ser compreendido. Isso se deve ao fato da água possuir algumas propriedades incomuns quando comparada a qualquer outro líquido e que até o momento encontram-se parcialmente ou totalmente desconhecidas.

Inúmeros estudos vêm se desenvolvendo nas últimas décadas na tentativa de compreender as propriedades estruturais e dinâmicas da água em relação aos demais líquidos. Esses estudos são importantes para o entendimento dos fenômenos de catálise (GORDILLO; MARTÍ, 2010), comportamento de soluções em química e biologia (MARTÍ; SALA; GUÀRDIA, 2010), além das diversas aplicações tecnológicas (GELB et al., 1999). Desta forma se faz necessário, em qualquer um dos casos, que o comportamento da água seja bem compreendido ao nível molecular para que possamos usar as propriedades anômalas da água a nosso favor.

A literatura descreve cerca de 63 anomalias para a água (CHAPLIN, 2013), o que a torna uma substância muito peculiar e fonte de inúmeros estudos. As anomalias da água podem ser classificadas em termodinâmicas, dinâmicas e estruturais. Em relação as anomalias termodinâmicas podemos citar como exemplo o fato da água se expandir para temperaturas abaixo de $4^{\circ}C$, enquanto que a maioria dos líquidos se contraem (VEDAMUTHU; SINGH; ROBISON, 1994). A difusão é um exemplo de anomalia dinâmica, neste caso o coeficiente de difusão aumenta sob compressão para baixas temperaturas fazendo as moléculas de água se difundirem mais rapidamente (ANGELL; FINCH; BACH, 1976). Já as anomalias estruturais podem ser entendidas através dos parâmetros translacionais e orientacionais de uma molécula. Em líquidos normais, esses parâmetros aumentam sob compressão, uma vez que o sistema tende a se tornar mais estruturado. No caso da água, esses parâmetros comportam-se de maneira contrária (ERRINGTON; DEBENEDETTI, 2001).

Apesar da grande quantidade de trabalhos já publicados em relação as propriedades dos líquidos em geral, a água continua sendo um assunto de grande interesse da comunidade científica. Em particular, a água confinada em sistemas nanométricos tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a sua importância biológica e tecnológica. O confinamento da água pode induzir mudanças nas suas propriedades devido a interação das moléculas com a superfície das paredes confinantes. Além disso, essas alterações podem estar relacionadas com a natureza da geometria confinante (SCHEIDLER; KOB; BINDER, 2002). Na literatura existem alguns trabalhos envolvendo o confinamento de água em diversos sistemas, tais como: poros de sílica (GALLO; ROVERE; SPOHR, 2000), mica (SRIVASTAVA et al., 2011; LENG; CUMMINGS, 2005), magnetita (RUSTAD; FELMY; BYLASKA, 2003), placas compostas de diferentes materiais (JU et al., 2005; MARTÍ; SALA; GUÀRDIA, 2010), nanotubos de carbono (GORDILLO; MARTÍ, 2000; ZHENG; YE, 2012), entre outros. Dados experimentais mostram que as moléculas de água confinada podem apresentar certos comportamentos que não são observados na água *bulk*.

Os compostos de carbono têm sido amplamente estudados devido as suas propriedades elétricas e mecânicas, além da sua aplicação no mercado de materiais, sendo muito utilizado para o estudo de água confinada (GORDILLO; MARTÍ, 2010). Gordillo e Martí realizaram uma ampla investigação sobre o comportamento da água confinada em nanotubos de carbono para diferentes temperaturas (GORDILLO; MARTÍ, 2000) (GORDILLO; MARTÍ, 2001). Os resultados desse estudo mostraram que as moléculas de água confinadas em nanotubos tendem a perder ligações de hidrogênio (HBs). Além disso, notou-se que as HBs são afetadas quando a temperatura do sistema é elevada, com isso a difusão da água aumenta à medida que a temperatura aumenta.

Gallo e outros estudaram o comportamento da água confinada em poros de sílica sob várias condições de temperatura e pressão. Os resultados obtidos mostraram que a configuração das moléculas de água no poro de sílica é dependente da densidade da água (GALLO; ROVERE; SPOHR, 2000). Para altas densidades foi observado a formação de camadas próximas a superfície do poro, além de uma região central, na qual as propriedades se aproximam da água *bulk*. Também foi mostrado que ocorre uma distorção na rede de HBs devido a interação da água com o poro. Zangi e Mark estudaram o confinamento de água entre duas placas paralelas sob condições ambientes e também observaram a formação de camadas de água (ZANGI; MARK, 2003).

Apesar dos inúmeros estudos existentes, ainda não sabemos exatamente como a natureza das superfícies confinantes podem afetar a dinâmica de um líquido. Além disso, o estudo da água confinada é relevante para projetar e fabricar novos dispositivos em nanoescala nos quais a água se faça presente. Assim, torna-se de suma importância o entendimento da interação do espaço confinante em relação as propriedades da água. A partir da discussão acima, fica evidente a importância de um estudo detalhado via Dinâmica Molecular Clássica das propriedades da água em nanoestruturas. Desta forma, o objetivo dessa dissertação consiste em um estudo pormenorizado das propriedades da água confinada entre placas hidrofóbicas. Afim de obtermos diferentes graus de confinamento e diferentes condições termodinâmicas, a distância "d" entre as placas e a temperatura do sistema foram variados. Em todas as configurações obtidas foram analisadas as mudanças nas propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais das moléculas de água.

A divisão deste trabalho é feita da seguinte maneira: inicialmente descrevemos as principais propriedades da água no estado *bulk* e confinado. No segundo capítulo apresentaremos a metodologia utilizada na realização dos cálculos de Dinâmica Molecular. No capítulo 3 apresentaremos os resultados obtidos e, por fim, no quarto e último capítulo apresentaremos as conclusões obtidas.

1.1 Água

A água é uma substância imprescindível para a formação e continuidade da vida no planeta e tem papel fundamental perante aos processos biológicos e químicos de forma geral. Devido à sua grande importância, a água é um dos assuntos mais estudados e, apesar de inúmeros trabalhos já publicados, as propriedades da água no estado *bulk* ainda não são totalmente conhecidas. Além disso, as propriedades da água confinada em nanoestruturas tornam-se ainda mais interessantes, fato que desperta significativamente o interesse da comunidade científica. Através da figura 1.1 podemos observar o grande

crescimento de publicações realizadas em relação a água confinada em nanoestruturas nos últimos anos.

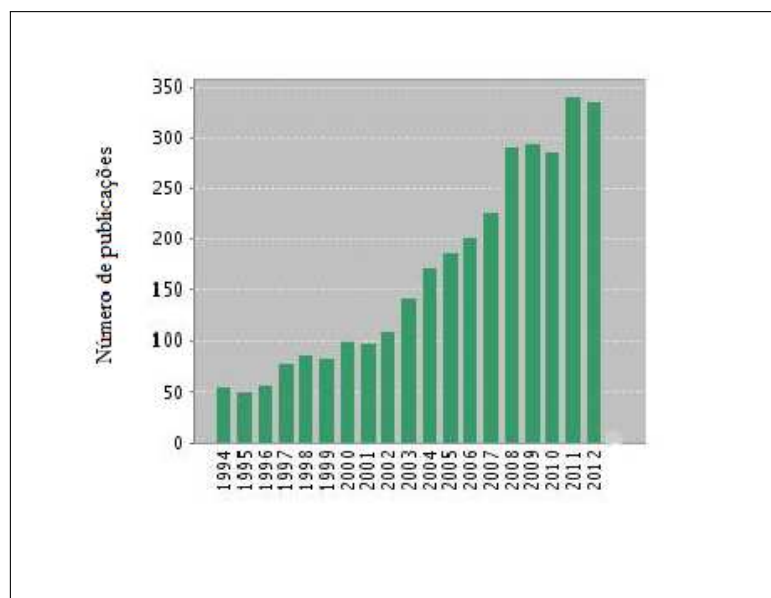


Figura 1.1 – Número de publicações por ano em periódicos científicos através da utilização das palavras-chaves *water confined*, conforme o indexador Web of Science (SCIENTIFIC, Acesso em 28/01/2013).

A próxima seção contém as principais propriedades estruturais e dinâmicas da água no estado *bulk*. Essa pequena discussão é importante para compreendermos como as propriedades da água podem ser alteradas quando confinadas em geometrias muito pequenas.

1.1.1 Propriedades Estruturais e Dinâmicas da Água *Bulk*

A água é formada essencialmente por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de hidrogênio de forma covalente. A figura 1.2 representa um esboço da molécula de água juntamente com alguns parâmetros utilizados para caracterizá-la. Na fase gasosa, uma molécula de água possui comprimento de ligação (r_{OH}) de 0,95Å e ângulo de ligação (θ_{HOH}) de 104,47°. Nas fases líquidas e sólidas esses valores sofrem pequenas variações (KARNIADAKIS; BESKOK; ALURU, 2004).

Devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos de uma mesma molécula de água, é possível perceber uma maior afinidade eletrônica no átomo de oxigênio comparado ao átomo de hidrogênio. Portanto, o átomo de oxigênio terá uma carga negativa em quanto que o átomo de hidrogênio ficará carregado positivamente. Essa separação de cargas dá origem ao chamado dipolo elétrico.

Devido a formação dos dipolos elétricos, duas moléculas de água podem ser atraídas e formar uma ligação de hidrogênio desde que elas estejam devidamente orientadas à uma certa distância. Assim, cada molécula de água pode formar quatro ligações com suas moléculas vizinhas formando uma rede de ligações. A figura 1.3-(a) ilustra uma ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água, onde a distância entre o átomo de hidrogênio e o átomo de oxigênio da molécula vizinha é de 1,88 Å e a distância entre os

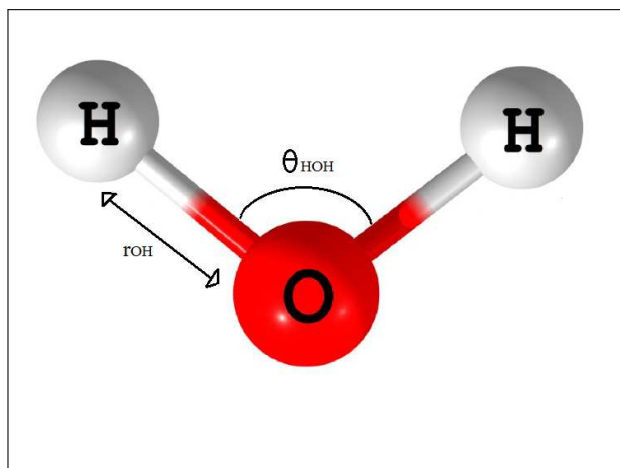


Figura 1.2 – Representação estrutural de uma molécula de água. Os parâmetros r_{OH} e θ_{HOH} são responsáveis pela caracterização do comprimento de ligação entre os átomos O-H e o ângulo entre a ligação H-O-H.

átomos de oxigênio é de 2,82 Å. Já o ângulo OOH é de 12°. Devido a configuração, o átomo de oxigênio estabelece duas ligações covalentes e duas ligações de hidrogênio, permitindo assim, que as moléculas de água se estruturam em uma forma tetraédrica representada pela figura 1.3-(b). Existem estruturas mais complexas que a tetraédrica, um exemplo são os octâmeros que são formados pela união de dois tetrâmeros. Devemos ressaltar que as ligações de hidrogênio podem ser definidas por critérios geométricos e energéticos e que, no caso da figura 1.3-(a) e (b) os critérios utilizados são essencialmente geométricos (KARNIADAKIS; BESKOK; ALURU, 2004).

Em uma escala de energia, as ligações de hidrogênio são normalmente classificada como intermediárias já que sua energia é ~ 21 kJ/mol enquanto que as fracas interações de van der Waals possuem uma energia de $\sim 1,25$ kJ/mol e as fortes ligações covalentes uma energia de ~ 420 kJ/mol.

A água nos estados líquido e sólido possui uma vasta rede de HBs, uma molécula de H_2O estabelece duas ligações de hidrogênio com duas moléculas vizinhas e aceita outras duas ligações das moléculas do seu entorno. A maioria dos líquidos comuns são compostos por moléculas grandes que interagem por meio de forças de van der Waals que são fracamente direcionais à temperatura ambiente. Já as moléculas de água, no estado líquido, interagem através das ligações de hidrogênio que, mesmo distorcidas, na média continuam sendo direcionais. Desta forma, não é surpreendente que a água líquida exibe propriedades excepcionais ou anômalas. Na tabela 1.1 estão disposta algumas propriedades da água no estado *bulk*.

1.1.2 Propriedades Anômalas da Água *Bulk*

A literatura relata cerca de 63 anomalias para a água (CHAPLIN, 2013). A anomalia na densidade é possivelmente a mais conhecida. Sabemos que ao diminuir a temperatura de um líquido comum à pressão constante, a sua densidade tende a aumentar. No entanto, a densidade da água possui um comportamento diferenciado. A densidade da água (ρ_{H_2O}) aumenta conforme a temperatura do sistema aumenta, atingindo um valor

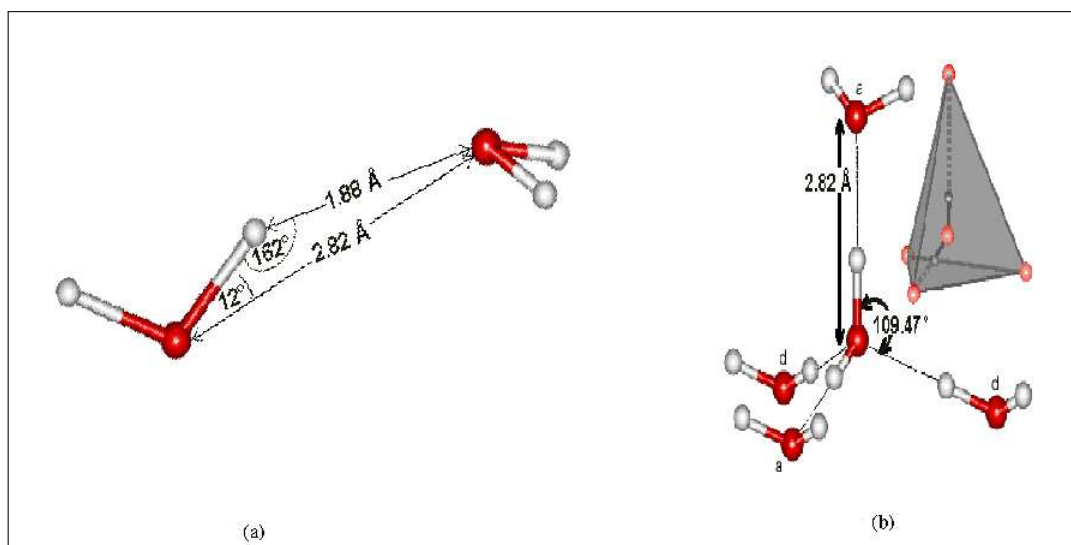


Figura 1.3 – Representação das ligações de hidrogênio (HBs): (a) HB entre duas moléculas de água (b) Estrutura tetraédrica formada por quatro moléculas interligadas por HBs. Retirado de (CHAPLIN, 2013)

Tabela 1.1 – Principais propriedades experimentais da água no estado *bulk* à temperatura de 25°C (KARNIADAKIS; BESKOK; ALURU, 2004).

Propriedades	Valores Experimentais
Momento de Dipolo	$2,95 \pm 0,2 \text{ Debye}$
Ponto de Ebulição	100°C à $101,325 \text{ kPa}$
Compressibilidade isotérmica	$0,4599 \text{ GPa}^{-1}$
Densidade	$997,05 \text{ kg/m}^3$
Constante Dielétrica	78,4
C_p	75,327 J/mol/k
C_v	74,539 J/mol/k
Condutividade Térmica	0,610 W/m/k
Viscosidade Dinâmica	0,8909 mPa.s

máximo em 4°C e após começa a diminuir. Quando a água no estado sólido passa pelo processo de fusão ocorre uma quebra parcial na sua estrutura e em consequência ocorre um aumento na densidade. Isso se deve ao fato, das moléculas de água no estado sólido, estruturarem-se de forma mais aberta e organizada, e, no momento que a fusão ocorre essas moléculas se aproximam aumentando a densidade do sistema. Conforme a temperatura do sistema aumenta, a destruição na estrutura das moléculas de água se acentua tornando os espaços intermoleculares cada vez menores e consequentemente aumentando a densidade do sistema, o qual atinge o máximo em torno de 4°C, conforme a figura 1.4-(a). Para temperaturas acima de 4°C o movimento entre as moléculas tende a predominar acarretando a quebra das ligações de hidrogênio e o afastamento dessas moléculas. Desta forma, o volume da água aumenta e sua densidade sofre um decréscimo (VEDAMUTHU; SINGH; ROBISON, 1994). Assim, a densidade da água torna-se superior a densidade do gelo, o que explica a flutuação do gelo nas superfícies dos lagos

e oceanos em locais de baixas temperaturas. Desta forma, a anomalia na densidade da água é fundamental para a sobrevivência dos seres vivos aquáticos.

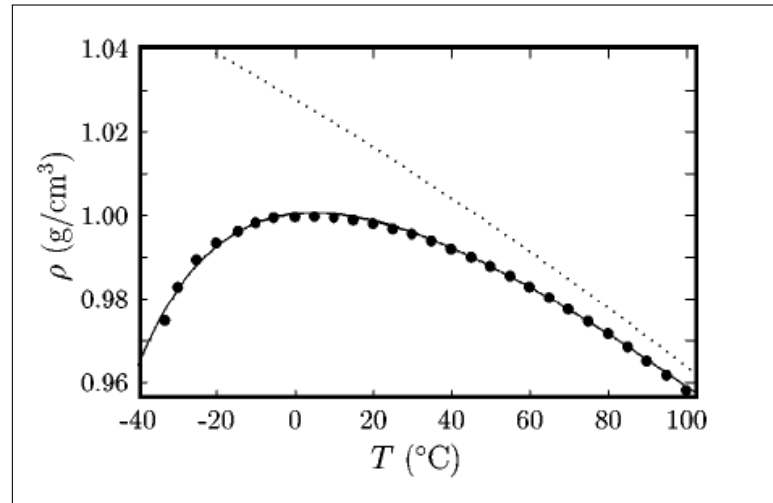


Figura 1.4 – Densidade da água (linha cheia) e líquidos normais (linha pontilhada) em função da temperatura do sistema à pressão constante. Retirada de (TANAKA, 1998).

O calor específico à pressão constante, também é considerado uma anomalia da água. O comportamento do calor específico isobárico, c_p , para água e líquidos normais é mostrado na figura 1.5-(a). O calor específico é uma medida de como a entalpia H varia em função da temperatura do sistema. Além disso, o calor específico está associado com as flutuações da entropia,

$$c_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\langle (\Delta S)^2 \rangle}{K_B} \quad (1.1)$$

onde H é a entalpia do sistema e S é a entropia (HUANG, 2001; STANLEY, 1999).

Neste ponto é intuitivo pensar que ao diminuir a temperatura do sistema, as flutuações térmicas também irão diminuir e em consequência o valor de C_p será menor, como é o caso dos líquidos normais. Entretanto, este comportamento não é observado para a água sob pressão constante. O calor específico da água *bulk* aumenta para temperaturas inferiores à $35^\circ C$, como podemos observar através da figura 1.5-(a). Vimos anteriormente, que ao diminuir a temperatura do sistema, as ligações de hidrogênio são capazes de estruturar as moléculas de água em uma geometria mais aberta e organizada. Neste processo, de solidificação, ocorre a formação de regiões de alta e baixa densidade, o que ocasiona as flutuações na energia.

Outra anomalia refere-se ao coeficiente de expansão térmica (α_p). Para líquidos normais α_p apresenta valores positivos para todas as temperaturas. No caso da água, esse valor torna-se negativo para temperaturas menores que $4^\circ C$, como ilustrado na figura 1.5-(b). O coeficiente de expansão térmico é proporcional as flutuações de volume e entropia,

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{P}{K_B^2 T} \langle \Delta V \Delta S \rangle \quad (1.2)$$

A compressibilidade isotérmica (K_T) também é uma quantidade anômala da água. Através da figura 1.5-(c) podemos observar que K_T é proporcional as flutuações de volume,

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{(\Delta V)^2}{K_B T V} \quad (1.3)$$

Para líquidos comuns ao diminuir a temperatura do sistema, o seu volume sofre um decréscimo imediatamente tornando-o mais compacto o que dificulta a sua compressão (K_T diminui). Para a água a compressibilidade isotérmica aumenta com a diminuição da temperatura (STANLEY, 1999).

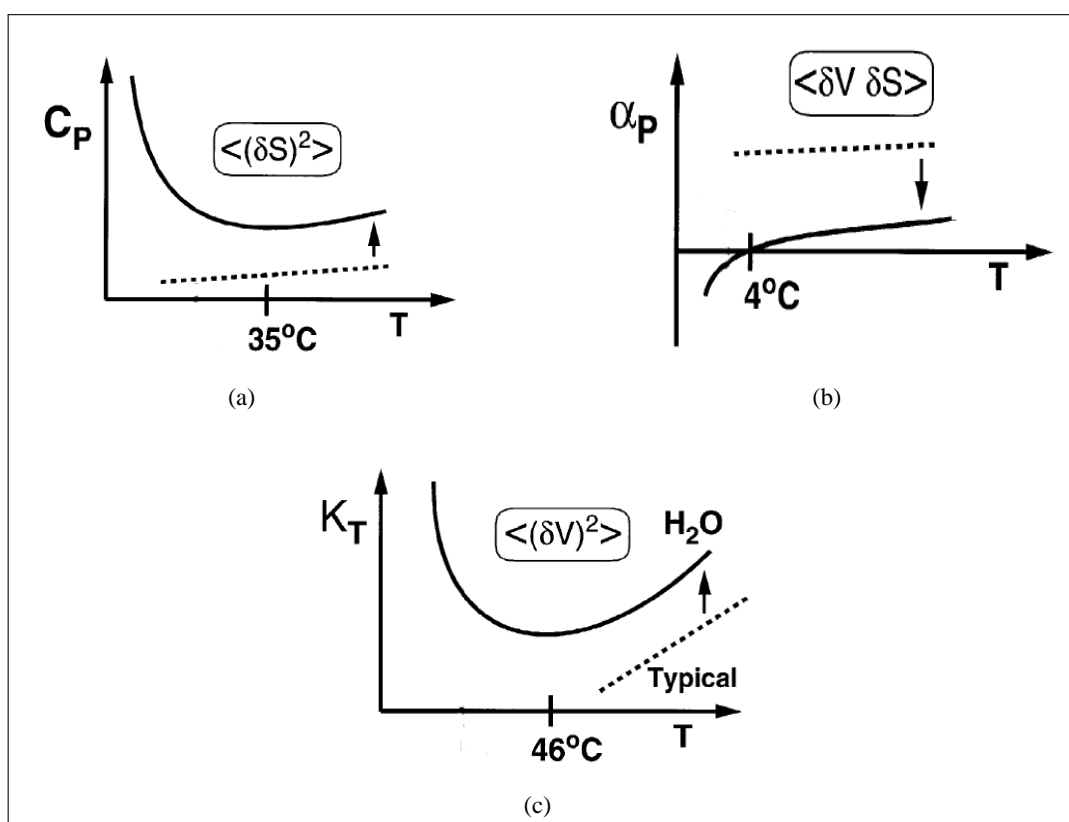


Figura 1.5 – Comportamento anômalo de algumas propriedades da água: (a) calor específico c_p , (b) coeficiente de expansão térmica α_p e (c) compressibilidade isotérmica k_t . As linhas cheias representam o comportamento da água e as linhas pontilhadas o comportamento dos líquidos normais. Modificada de (STANLEY, 1999).

Além das anomalias termodinâmicas descritas acima, a água também apresenta anomalias em seu comportamento dinâmico. Em líquidos normais o coeficiente de difusão D aumenta à medida que diminuimos a densidade do sistema. Entretanto a difusão da água, em baixas temperaturas, intensifica à medida que aumentamos a densidade do sistema (ANGELL; FINCH; BACH, 1976). Além disso, a água apresenta maior difusão quando comprimida diferenciando-se dos demais líquidos. Esse aumento na difusão das moléculas de água é um comportamento intrigante, pois não é intuitivo pensar que ao aumentar a densidade do sistema maior será a sua difusibilidade, ou seja, maior será a facilidade de uma dada molécula se movimentar entre as demais moléculas do sistema. Isso ocorre porque o aumento na densidade aproxima as moléculas do sistema fazendo

com que estas compartilhem as ligações de hidrogênio. Por sua vez, essas ligações de hidrogênio são enfraquecidas facilitando o movimento das moléculas. Em adição, as ligações de hidrogênio compartilhadas podem ser quebradas e através de uma pequena rotação a molécula de água pode formar uma nova ligação, possibilitando a difusão translacional (STANLEY et al., 2002).

O comportamento da difusão da água pode ser observado através dos dados experimentais obtidos por Angell et. al., conforme a figura 1.6. É importante ressaltar que a água não é a única que apresenta anomalias dinâmicas, as moléculas de sílica e silício também apresentam comportamentos singulares (SHELL; DEBENEDETTI; PANGIOTOPOULOS, 2002; MORISHITA, 2005).

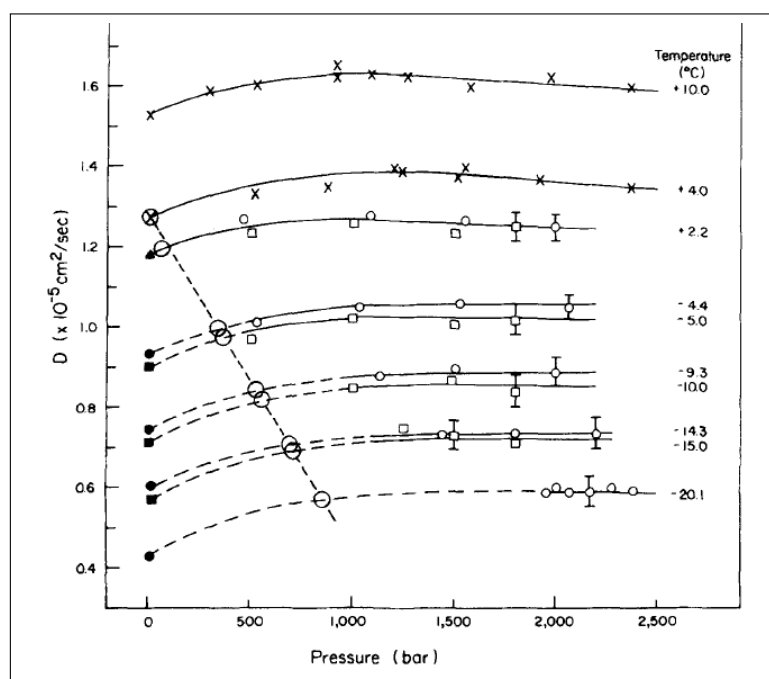


Figura 1.6 – Dados experimentais sobre o comportamento anômalo da difusão da água sob diferentes pressões. A figura também mostra a temperatura de máxima densidade (círculos vazios). Retirada de (ANGELL; FINCH; BACH, 1976).

Além das anomalias descritas anteriormente, existem muitas outras que são responsáveis pelas características anômalas da água. Essas características são extremamente importantes para a manutenção da vida no planeta, o que faz da água um dos líquidos mais estudados nos últimos anos. Para mais informações sobre as propriedades anômalas da água consultar o trabalho realizado por Chaplin (CHAPLIN, 2013).

1.2 Água Confinada

Nos últimos anos o estudo das propriedades da água tem ganhado espaço no meio científico, tanto no ramo computacional como experimental. Mais recentemente, as propriedades da água confinada em nanoescala têm atraído o interesse de muitos pesquisadores, devido a sua importância nos processos biológicos, geológicos e nas suas possíveis aplicações tecnológicas. Em diversas situações, tem-se estudado que a

presença de uma superfície confinante pode alterar as propriedades dinâmicas e estruturais das moléculas de água. Além disso, muitos pesquisadores têm investigado como as condições externas (temperatura e pressão), grau de confinamento e as características estruturais dessas geometrias podem interferir nas propriedades da água confinada.

Diversas geometrias têm sido propostas como alternativa para o estudo das propriedades da água quando confinadas. Nanotubos de carbono têm sido fonte de grande pesquisa devido as suas propriedades elétricas e mecânicas, além da sua utilização na fabricação de materiais, tornando-se interessante o estudo da água confinada neste tipo de material. Gordillo e Martí mostraram através de simulações computacionais que a água, uma vez confinada em nanotubos de carbono, apresenta uma diminuição no número médio de ligações de hidrogênio (HBs) por molécula de água, quando comparadas com a água no estado *bulk*. Além disso, os autores tentaram relacionar o número médio de HBs por molécula de água com o raio do nanotubo. Como resultado foi observado que o tubo *armchair* (6,6) é o caso mais extremo, pois as moléculas de água estão extremamente confinadas em um configuração linear, fato que reduz o número de moléculas vizinhas e conseqüentemente diminui o número de HBs por molécula. Para os tubos (10,10) e (12,12) foi observado duas configurações diferentes: quando aproximamos do centro do nanotubo o número médio de HBs aumenta aproximando-se da água *bulk*, porém para as regiões afastadas do centro esse número diminui. Comportamento semelhante foi encontrado pelos autores quando moléculas de água são confinadas entre folhas de grafeno (GORDILLO; MARTÍ, 2000).

Hummer e Noworyta (HUMMER; NOWORYTA, 2001) investigaram as HBs das moléculas de água em nanotubos de carbono com raio de 8,1Å de diâmetro. Os resultados obtidos mostraram que as HBs em nanotubos de carbono são mais estáveis e possuem uma alta orientação comparados a água *bulk*. Isso pode ser explicado devido ao fato que o tempo de vida médio das HBs em nanotubos de carbono ser de 5,6ps comparados a 1,0ps da água *bulk*. Seus resultados também mostraram que as HBs estão praticamente alinhadas com o eixo do nanotubo. Esses efeitos podem ser influenciados pelo forte confinamento que as moléculas de água sofrem dentro dos nanotubos (MANIWA et al., 2005).

O nanoconfinamento das moléculas de água também pode causar alterações no comportamento do coeficiente de difusão dessas moléculas (MALLANACE et al., 2006). Farimari e Aluru (FARIMARI; ALURU, 2011) estudaram a difusão da água confinada em nanotubos de carbono e seus resultados evidenciam um aumento nos processos difusivos das moléculas de água localizadas nas proximidades das paredes. Na tentativa de compreender as alterações no coeficiente de difusão causadas pela presença de uma superfície confinante, os autores calcularam o número médio de ligações de hidrogênio por molécula de água para as regiões laterais e central. Como resultado, eles observaram que existe um decréscimo no número médio de ligações de hidrogênio nas regiões laterais. Uma possível explicação para esta diminuição é devido a configuração geométrica que não permite a formação de novas ligações.

Borin et. al. estudaram o efeito do confinamento em relação ao comportamento dinâmico de fluidos confinados em nanotubos de carbono. Como resultado, foi obtido que o coeficiente de difusão aumenta à medida que o raio do nanotubo é ampliado conforme é esperado para líquidos normais. Entretanto, para água confinada em nanotubos estreitos, o confinamento induz um aumento na difusão à medida que o raio do nanotubo diminui (BORIN et al., 2012).

O confinamento da água por paredes planas também tem sido foco de grande interesse. Kumar et. al. analisaram o efeito do confinamento sobre o modelo de água TIP5P confinadas por placas hidrofóbicas dispostas a uma distância $d=11\text{\AA}$ onde a densidade da água e a temperatura foram variadas. Neste estudo foi observado que as moléculas de água não podem acessar totalmente o espaço disponível ao longo da direção transversal e que a formação de camadas de água acentua-se conforme a densidade do sistema aumenta. Também foi verificado que para certa densidade inicial ρ ocorre um alargamento nessas camadas conforme a temperatura do sistema aumenta. Os autores também calcularam a difusão da água e observaram que a difusibilidade das moléculas nas proximidades das superfícies é maior comparado com as moléculas situadas na região central da geometria confinante. Além disso, eles observaram que a linha de Temperatura de Máxima Densidade (TDM) da água confinada sofre um deslocamento para temperaturas menores ($\Delta T = -40K$) com o mesmo intervalo de pressão (KUMAR et al., 2005).

Marti et. al. (MARTÍ; SALA; GUÀRDIA, 2010) realizaram simulações computacionais envolvendo água confinada em nanocanais formados por folhas de grafeno. O intuito desse estudo foi analisar as propriedades da água nas proximidades das superfícies hidrofóbicas em diferentes temperatura ($298K \leq T \leq 673K$). As folhas de grafeno foram dispostas com uma distância de 31\AA entre elas e a densidade da água confinada entre as placas foi variada entre $\rho = 0.08$ a $1g/cm^3$. Os resultados obtidos revelam uma destruição no número médio de HBs por molécula de água conforme a temperatura do sistema aumenta. Isto acontece porque em altas temperaturas a água transforma-se em vapor, ocasionando a quebra das ligações de hidrogênio. Os autores também observaram que as moléculas de água confinadas entre as folhas de grafeno tendem a se difundir mais rapidamente do que em condições normais. Como uma possível causa desse comportamento foi mencionado o fato da difusão da água confinada entre placas ser basicamente devido aos movimentos moleculares ao longo do plano paralelo às placas. Neste mesmo trabalho, foi verificado o perfil da densidade da água confinada e observou-se a formação de camadas próximo as superfícies hidrofóbicas. Assim foi possível distinguir duas regiões no sistema: uma próximo as superfícies e outra na parte central (*bulk like*). Além disso, as moléculas de água adjacentes as paredes confinantes possuem uma menor difusão comparada a região central em desacordo com o trabalho de Kumar et. al. (KUMAR; HAN; STANLEY, 2009).

A formação de camadas de água confinada também foi observada por outros autores. Argyris et. al. estudaram o comportamento e as propriedades estruturais de uma fina camada de água em contato com três superfícies sólidas diferentes (3 graus diferentes de hidrofobicidade). A primeira superfície utilizada foi o grafite, o qual é composto por três placas de grafeno separadas por uma distância de 3.35\AA . A segunda e terceira superfície utilizadas para estes cálculos foram obtidas a partir da estrutura cristalina da β -cristobalite S_iO_2 . Os resultados mostram que o substrato sólido perturba as moléculas de água e, em todos os casos, foi observado a formação de camadas próximas à superfície (ARGYRIS; TUMMALA; STRIOLO, 2008). Nagy et. al. também observou a formação de camadas no estudo da água confinada em nanocanais formados por folhas de grafeno expostas à altas temperaturas. Além disso, foi estudado o processo difusivo que estas moléculas apresentam quando submetidas à grandes temperaturas. Através da figura 1.7 podemos ver que o coeficiente de difusão D aumenta com o aumento da temperatura. Para analisar especificamente o efeito do confinamento na difusão, foi calculado a razão entre D_{bulk}/D_{conf} , esta razão possui uma tendência em diminuir com o aumento da temperatura indicando uma maior mudança na mobilidade da água confinada comparada ao

seu estado *bulk* (NAGY et al., 2007).

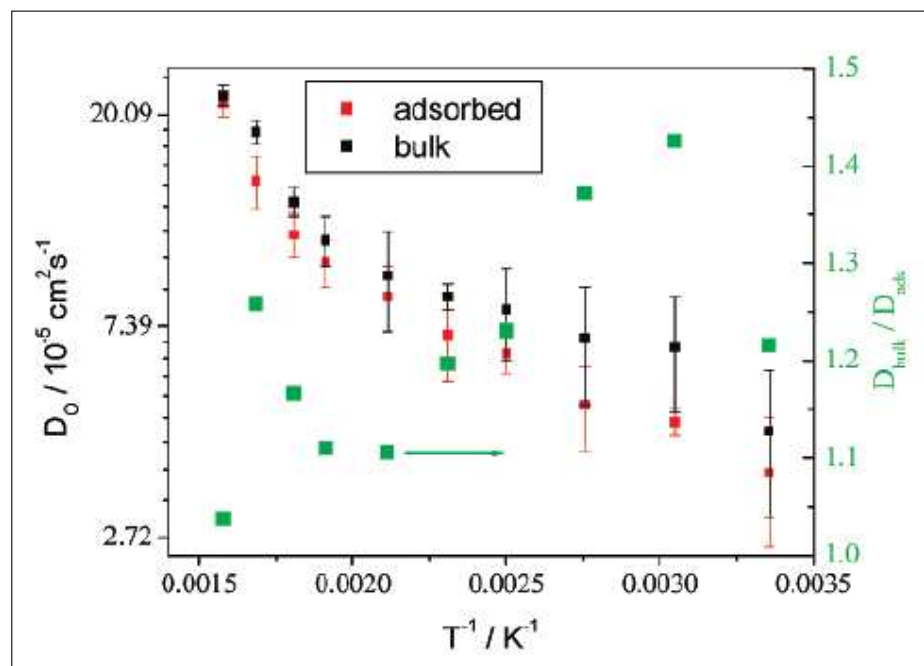


Figura 1.7 – Coeficiente de difusão para várias temperaturas. Este coeficiente foi calculado para a água no estado *bulk* (preto) e no estado confinado (vermelho). Além disso, foi calculado a razão entre $D_{\text{bulk}}/D_{\text{conf}}$ (verde). Retirada de (NAGY et al., 2007)

As propriedades da água confinada também foram estudadas por Gordillo e Martí (GORDILLO; MARTÍ, 2010). Neste estudo, os autores utilizaram três geometrias diferentes, porém todas formadas somente por átomos de carbono (nanotubos de carbono, uma única folha de grafeno e poros formados por duas folhas de grafeno). Os cálculos foram realizados via Dinâmica Molecular sob temperatura de $250\text{K} \leq T \leq 773\text{K}$ e densidade de $0,26\text{g/cm}^3 \leq \rho \leq 0,83\text{g/cm}^3$. O modelo computacional de água utilizado foi o SPC. No caso da água confinada entre folhas de grafeno separadas por uma distância 7, 9, 12, 15 e 30Å foi observado que o número médio de HBs diminui com o aumento da temperatura. Além disso, para as configurações com $d \geq 15\text{Å}$ foi possível identificar uma região de alta densidade de moléculas de água nas proximidades das folhas de grafeno e outra região com baixa densidade na parte central da geometria. Estes resultados também foram encontrados em outros trabalhos envolvendo água confinada (GORDILLO; NAGY; MARTÍ, 2005; MARTÍ et al., 2006; GORDILLO; MARTÍ, 2008).

O confinamento de água em poros hidrofóbicos foi estudado por Allen et. al. (ALLEN; KUYUCAK; CHUNG, 1999). Neste estudo foi observado que o número médio de HBs é maior para os poros com raio de $\sim 3.6\text{Å}$ e cai consideravelmente conforme o raio diminui. Gallo et. al. estudaram os efeitos estruturais e dinâmicos da água confinada em esferas hidrofóbicas e observou-se que o número médio de HB diminui devido ao efeito de confinamento causado pelas esferas hidrofóbicas (GALLO; ROVERE; SPOHR, 2000).

As mudanças nas propriedades dinâmicas e estruturais da água confinada podem ser causadas pela interação de suas moléculas com a superfície. Além disso, estas alterações dependem da natureza da superfície confinante, que pode ser hidrofóbica ou hidrofílica (KRUK; JARONIEC, 1999). Até o momento não está claro como a dinâmica dos líquidos depende da natureza das superfícies confinantes. Simulações de líquidos

mostram que a dinâmica perto de uma superfície áspera é devagar, enquanto que a dinâmica perto de uma superfície lisa é rápida (KUMAR et al., 2005). A desaceleração da dinâmica da água perto de uma superfície hidrofílica foi observado experimentalmente por Claire e Funel (CLAIRE; FUNEL, 1996).

O congelamento da água em espaços nanométricos também é uma propriedade de grande interessante. Alguns estudos experimentais mostram que a água confinada em nanoporos de carbono não cristaliza mesmo em temperaturas menores que 77K (CLAIRE; FUNEL, 1996). Entretanto, estudos via Simulações Computacionais mostram que modelos de água podem cristalizar em diferentes formas quando confinados entre superfícies (KOGA; TANAKA, 1997, 2005). Em geral, as simulações prevêem uma grande variedade de estruturas em sistemas confinados, mas nem todas essas estruturas foram observadas experimentalmente.

Cicero et. al. estudaram a interação da água com superfícies de grafeno utilizando dinâmica molecular de Primeiros Princípios. Neste estudo foi inserido água à temperatura ambiente entre duas folhas de grafeno fixando uma densidade de $1g/cm^3$. A distância entre as folhas foi variada, mas a densidade foi mantida constante. Como resultado, os autores encontraram que a densidade das moléculas de água contêm picos na região próxima a interface e para sistemas com menor grau de confinamento é possível perceber a formação de uma região *bulk*. Também foi observado que na interface grafeno-água o número de ligações de hidrogênio é inferior que na região *bulk*. Além disso, foi observado a ocorrência de uma região de repulsão entre as folhas de grafeno e a água, na qual possui uma espessura de aproximadamente $2,5\text{Å}$ (CICERO et al., 2008).

Enfim, são inúmeros trabalhos envolvendo o confinamento de água em nanogeometrias e motivados por este fato, nosso trabalho abordará o confinamento de água em geometria hidrofóbica formada por folhas de grafeno.

1.3 Modelos Computacionais da Água

Na tentativa de compreender as propriedades das moléculas de água, diversos modelos computacionais foram desenvolvidos. Conforme Guillot existem cerca de 40 modelos computacionais, entre os mais utilizados podemos citar o SPC (do inglês *Simple Point Charge*, o SPC/E (do inglês *Simple Point Charge/Extend* e os TIPnP (do inglês, *Transferable Intermolecular Potential with n Points*) (GUILLOT, 2002). Nessa seção será apresentado brevemente algumas propriedades e parâmetros desses modelos.

Os modelos de água do tipo SPC e SPC/E são formados por três cargas pontuais, as quais estão estruturadas na forma tetraédrica conforme a figura 1.8-(a). Os principais parâmetros estruturais desses modelos estão reunidos na tabela 1.2.

Os modelos do tipo SPC e SPC/E são caracterizados normalmente como modelos simples, os quais descrevem a água como uma molécula rígida não polarizável. No entanto, existem modelos mais flexíveis como é o caso do modelo TIP4P e TIP5P, entre outros. Os modelos do tipo TIPnP possuem "n" sítios de interação e alguns exemplos desses modelos são o TIP3P, TIP4P e TIP5P. O modelo TIP3P contêm três sítios de interação configurados na forma tetraédrica, o modelo TIP4P é composto de quatro sítios localizados em uma configuração planar conforme a figura 1.8-(c). Já o modelo TIP5P apresenta cinco sítios de interação, onde quatro deles são carregados (dois sítios com

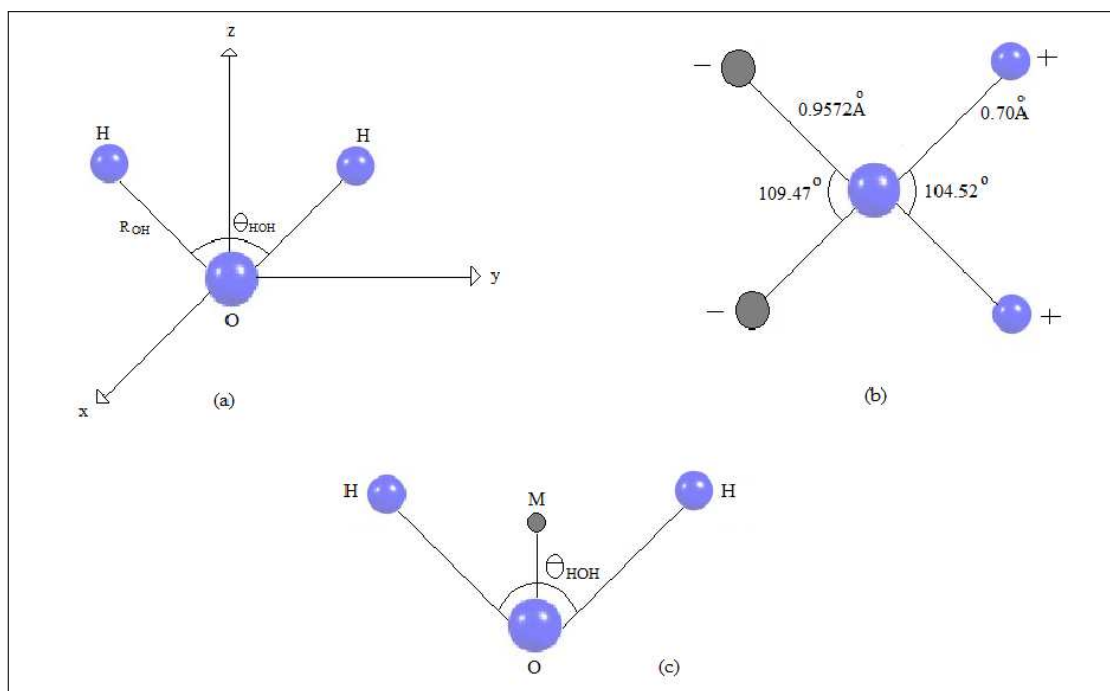


Figura 1.8 – Representação dos modelos computacionais da água utilizados em simulações:(a) SPC, SPC/E e TIP3P; (b) TIP5P e (c)TIP4P .

Tabela 1.2 – Parâmetros estruturais dos principais modelos computacionais de água. Valores retirados de (ZIELKIEWICZ, 2005; JORGENSEN et al., 1983).

Modelo	$r_{OH}(nm)$	$r_{OM}(nm)$	$\theta_{OHO}(^{\circ})$	$\theta_{MOM}(^{\circ})$	$q_O(e)$	$q_H(e)$	$q_M(e)$
SPC	0,0100	...	109,47	...	-0,82	+0,41	...
SPC/E	0,0100	...	109,47	...	-0,8476	+0,4238	...
TIP3P	0,09572	...	104,52	...	-0,8340	+0,4170	...
TIP4P	0,09572	0,015	104,52	+0,520	-1,04
TIP5P	0,09572	0,070	104,52	109,47	...	+0,2410	-0,2410

cargas positivas e dois com carga negativa) o quinto sítio não é carregado, sendo representado pelo átomo de oxigênio. A representação geométrica do modelo TIP5P e seus parâmetros estruturais estão dispostos na figura 1.8-(b) e na tabela 1.2, juntamente com os modelos TIP3P e TIP4P. A escolha de um modelo pode afetar algumas propriedades físicas, como é o caso do momento de dipolo, coeficiente de difusão e da energia potencial, entre outros. A tabela 1.3 apresenta os diferentes valores dessas propriedades para os modelos computacionais de água vistos anteriormente.

Normalmente, os modelos computacionais possuem alto custo computacional, o que incentiva a pesquisa de novos modelos. Enquanto isso, cabe ao usuário analisar qual modelo possui melhor custo benefício em sua pesquisa. Além disso, alguns modelos são mais indicados para estudar certas propriedades.

Tabela 1.3 – Principais propriedades físicas de alguns modelos computacionais de água. Os parâmetros \vec{p} , D , E_{config} e T_{max} são denotados como momento de dipolo, coeficiente de difusão, energia média configuracional e temperatura de máxima densidade. Todos os parâmetros foram calculados para temperatura de 25° e 1atm (KARNIADAKIS; BESKOK; ALURU, 2004).

Modelo	$\vec{p}(10^{-30}C.m)$	$D(10^{-5}cm^2/s)$	$E_{config}(kJ.mol^{-1})$	$T_{max}(^{\circ}C)$
SPC	7.572	3.6	-41,0	-
SPC/E	7.839	2.49	-41,5	-38
TIP3P	7.839	5.19	-41.1	-13
TIP4P	7.27	3.29	-41.8	-25
TIP5P	7.639	2.62	-41.3	+4

1.4 Paredes Confinantes (Grafeno)

O confinamento da água em diferentes geometrias e materiais tem sido proposto como uma alternativa para o estudo das propriedades da água confinada em nanoescala. Na literatura, existem diversos trabalhos que relacionam as propriedades da água com o meio confinante, tais como: água confinada em geometrias hidrofóbicas (GIONAMBATTISTA; ROSSKY; DEBENEDETTI, 2006; HUA; ZANGI; BERNE, 2009; KUMAR et al., 2005), hidrofílicas (ZANGI, 2004), em geometrias formadas por átomos de Au (JU et al., 2005), placas de diamante (KHOMENKO; PRODANOV, 2008), entre outros.

Nos últimos anos, o grafeno vem despertando grande interesse da comunidade científica. Uma das razões desse interesse é devido ao fato de sua estrutura servir como bloco para construção de outros materiais baseados em carbono. Além disso, o grafeno possui importantes propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte, tornando-se um material de grande potencial para a aplicação tecnológica e construção de diversos dispositivos.

Nessa seção, faremos uma breve discussão sobre o grafeno, o qual foi utilizado como parede para formar a geometria confinante utilizada neste trabalho. O grafeno é uma estrutura formada unicamente por átomos de carbono em duas dimensões arranjados em forma de anéis hexagonais, formando uma rede que assemelha-se com um favo de mel (*honeycomb*), conforme a figura 1.9. A estrutura bidimensional do grafeno é a folha mais fina que pode ser construída e foi isolada experimentalmente em 2004 por André Geim e Koetya Novoselov e outros (NOVOSELOV et al., 2005). Além disso, o grafeno pode servir como base para a construção de outras estruturas como o diamante, nanotubos de carbono, fulerenos e grafite (ver figura 1.10).

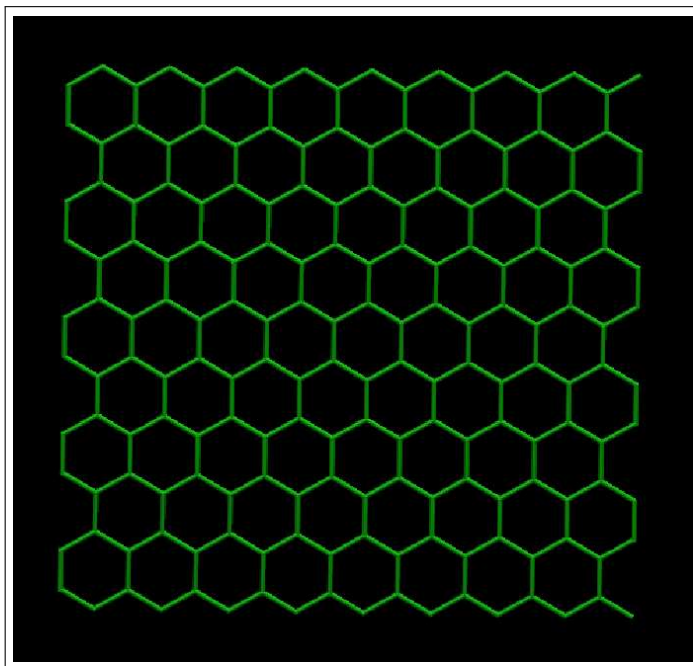


Figura 1.9 – Imagem da estrutura atômica de uma folha de grafeno.

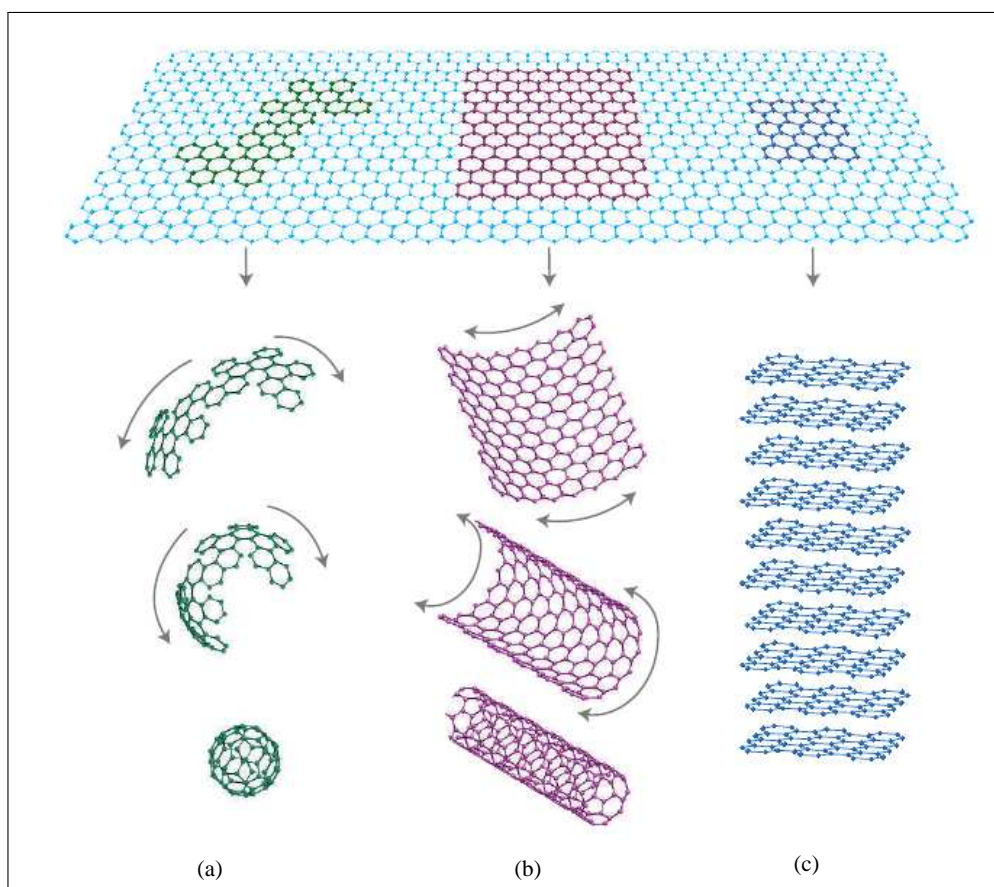


Figura 1.10 – Estruturas formadas a partir de uma matriz bidimensional de grafeno: (a) estrutura do fulereno, (b) nanotubo de carbono e (c) grafite. Retirada de (GEIM; NOVESELOV, 2007).

A célula unitária mínima do grafeno é composta por dois átomos de carbono e possui uma forma triangular conforme a figura 1.11-(a). A distância experimental de ligação entre os átomos de carbono é de aproximadamente d_{c-c} 1,42 Å. Os sítios A e B são dois átomos de carbono que pertencem a célula mínima e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores desta célula. Esses vetores possuem o mesmo módulo $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = d_{c-c}\sqrt{3} = 2,46$ Å. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad (1.4)$$

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2} \right). \quad (1.5)$$

A folha de grafeno é gerada através da repetição periódica da célula unitária e os vetores da rede recíproca do grafeno são dados por:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad (1.6)$$

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (1.7)$$

A direção dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca sofrem uma rotação de 90° em relação aos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do espaço real, conforme a figura 1.11-(b).

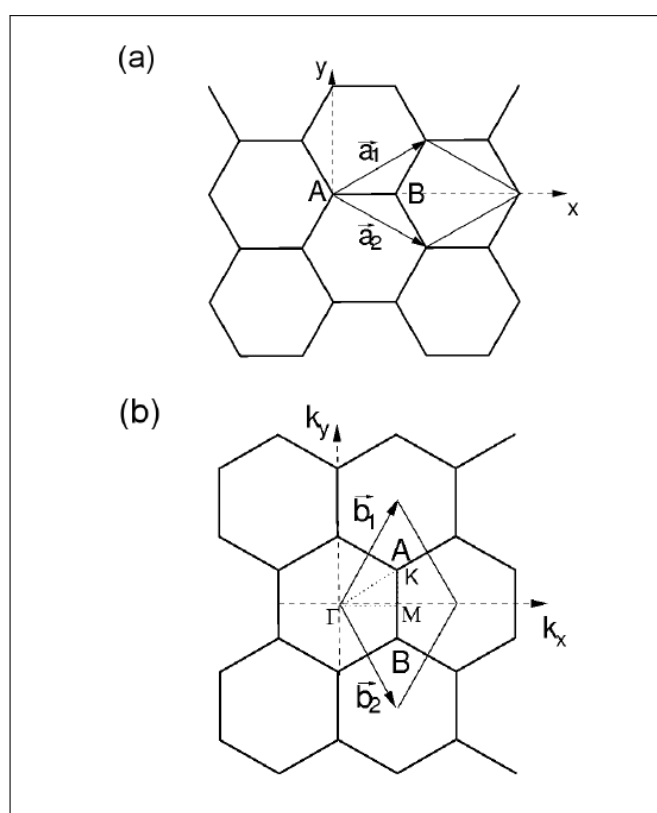


Figura 1.11 – (a) Estrutura de rede do grafeno vista através da uma rede triangular com dois átomos (A e B) na base expandida pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Estrutura da rede recíproca expandida pelos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Retirado (RIGO, 2010)

As propriedades do grafeno estão relacionadas com a sua composição química e morfologia e estas são extremamente importantes na aplicação industrial (ZHANG et al., 2011). Uma propriedade a ser considerada neste trabalho é a hidrofobicidade. Leenaerts et. al. estudaram a hidrofobicidade do grafeno através de cálculos de Primeiros Princípios e concluíram que a energia de ligação entre as moléculas de água é maior que a energia de absorção na superfície do grafeno, indicando que o grafeno é hidrofóbico (LEEMAERTS; PARTOENS; PEETERS, 2009). Outras propriedades do grafeno podem ser encontradas no trabalho de Neto et. al. (NETO et al., 2009).

2 METODOLOGIA

A Dinâmica Molecular Clássica (DM) é um método computacional capaz de descrever as propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais de um determinado sistema. Através da integração das equações do movimento de Newton é possível gerar as novas configurações do sistema, o que possibilita a obtenção da evolução temporal do mesmo. O intervalo de tempo utilizado nessas integrações é normalmente na ordem de femto segundos ($1fs = 10^{-15}s$). A partir do conjunto de coordenadas de todos os átomos do sistema juntamente com as suas respectivas evoluções temporais é estabelecido uma descrição microscópica do sistema, que posteriormente é relacionada as propriedades macroscópicas através da Mecânica Estatística (médias estatísticas). A evolução temporal do sistema é dada a partir do conhecimento prévio de todas as interações do sistema, que são descritas via mecânica clássica Newtoniana. Nessa descrição, todas as interações intramoleculares e intermoleculares do sistema são tratadas de forma pormenorizada. O conjunto dessas interações é denominada campo de força.

Através da utilização da Dinâmica Molecular Clássica é possível abordar satisfatoriamente sistemas que envolvam milhares de átomos. Assim, desprezar o cálculo das interações eletrônicas torna-se uma boa opção, uma vez que efeitos de natureza quântica podem ser ignorados à temperatura ambiente sem grandes prejuízos. Na verdade, os efeitos quânticos são introduzidos dentro de uma descrição efetiva clássica. Desta forma, os potenciais efetivos clássicos são derivados de cálculos quânticos e posteriormente ajustados empiricamente de maneira a representar as interações do sistema.

Uma condição usada para avaliar se um sistema pode ser descrito adequadamente sem considerar os efeitos quânticos, ou seja, utilizando a descrição clássica, é através do comprimento térmico de de Broglie (Λ),

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\hbar}{mk_B T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.1)$$

Se Λ for muito menor que a distância média entre as partículas ($\rho^{-\frac{1}{3}}$), onde m é a massa do átomo e ρ a densidade da substância, então podemos utilizar a Dinâmica Molecular Clássica. Outra condição exigida é que a energia considerada ($k_B T$) seja muito menor que a energia das vibrações moleculares ($h\nu$), onde h é a constante de Planck e ν é a frequência de vibração.

2.1 Campo de Força

O campo de força pode ser definido como um conjunto de equações e parâmetros necessários para descrever todas as interações de um determinado sistema. Em DM a descrição dessas interações é feita através da energia potencial total do sistema e de alguns parâmetros obtidos através de estudos experimentais e cálculos quânticos. Além disso, o campo de força deve ser capaz de descrever satisfatoriamente todas as interações intramoleculares e intermoleculares do sistema (MORGON; COUTINHO, 2007).

Assim, a energia potencial total é dada por,

$$V_{total} = V_{inter} + V_{intra}. \quad (2.2)$$

2.1.1 Potencial Intermolecular

As partículas ou átomos de um sistema interagem entre si através das ligações intermoleculares. Essas ligações também são chamadas de não ligadas ou simplesmente de interações, isso porque os átomos não estão necessariamente ligados e sim interagindo através do espaço.

As interações intermoleculares são usualmente descritas por potenciais de interação compostos pelos termos de van der Waals (figura 2.1-(a)) e interações eletrostáticas (figura 2.1-(b)). Então,

$$V_{inter} = V_{vdW} + V_{Elet} \quad (2.3)$$

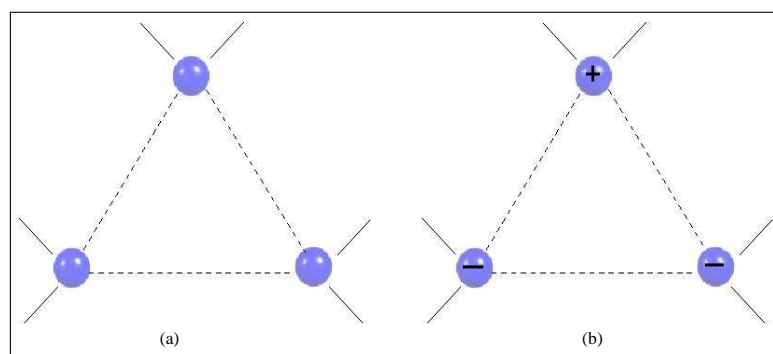


Figura 2.1 – Representação das interações não ligadas: (a) Interação de van der Waals; (b) Interação de Coulomb ou eletrostática.

2.1.1.1 Interações de van der Waals (V_{vdW})

As interações de van der Waals são constituídas por termos de longo e curto alcance. O termo de longo alcance inclui a atração devido as forças de London, que são decorrentes dos dipolos instantâneos que surgem devido as flutuações de carga nas nuvens eletrônicas. Enquanto isso, o termo de curto alcance possui uma contribuição repulsiva. Essa contribuição pode ser entendida através do Princípio da exclusão de Pauli, onde dois átomos de mesmo spin não podem ocupar o mesmo estado quântico, ocorrendo assim, uma repulsão.

As interações atrativas e repulsivas são modeladas pelo potencial de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1924) de acordo com a figura 2.2 e podem ser representadas matematicamente pela equação 2.4,

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.4)$$

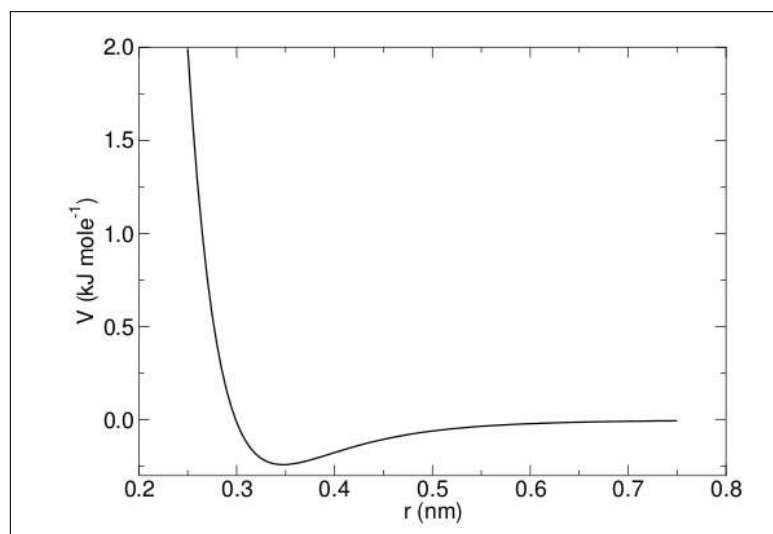


Figura 2.2 – Representação do potencial de Lennard-Jones. Esse potencial é responsável pela descrição das interações entre os pares de moléculas não-ligadas em uma simulação de dinâmica molecular. Retirada de (SPOEL et al., 2010) .

onde,

r_{ij} é a distância de interação entre os átomos i e j

ϵ_{ij} é a profundidade do poço potencial (valor de energia mínima do potencial)

σ_{ij} é o diâmetro do poço (distância onde a interação entre dois átomos i e j é nula)

Os termos r^{-6} e r^{-12} estão relacionados aos termos de atração e repulsão eletrônica, respectivamente.

Para considerar as interações entre os diferentes átomos é necessário fazer o uso de uma técnica capaz de combinar os coeficientes ϵ e σ de cada átomo. Essa combinação é definida de acordo com as regras de Lorentz-Bertelot, onde:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (2.5)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}. \quad (2.6)$$

Desta forma, torna-se desnecessário a parametrização de cada termo utilizado na equação 2.4, sendo fundamental apenas o conhecimento prévio de σ_{ii} e ϵ_{jj} de cada átomo.

Através da figura 2.2, podemos observar que o potencial de Lennard-Jones tende a aproximar-se de zero para grandes distâncias intermoleculares ($r \rightarrow \infty$), ou seja, quanto maior a distância entre as partículas i e j menor será a sua contribuição na função de energia potencial. Afim de desprezar essas interações de longo alcance, e consequentemente, reduzir o custo computacional torna-se necessário a utilização de um potencial truncado, de modo que:

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], & \text{se } r \leq r_c, \\ 0, & \text{se } r > r_c. \end{cases} \quad (2.7)$$

onde r_c é o raio de corte (ver seção 1.3).

Assim, o potencial de Lennard-Jones considera somente as interações para $r \leq r_c$, desprezando as interações localizadas além de r_c . No entanto, a introdução do raio de corte introduz uma descontinuidade tanto no potencial quanto na força. Essa descontinuidade faz a energia do sistema oscilar durante a simulação o que pode provocar uma instabilidade na integração das equações do movimento. Uma maneira de corrigir este problema é deslocar verticalmente o potencial.

Então, se $F_{LJ} = -\frac{du}{dr}$, assumimos que exista uma F_s devido a um potencial U_s (potencial deslocado), tal que:

$$F_s = \begin{cases} -\frac{du}{dr} + \Delta F, & \text{se } r \leq r_c, \\ 0, & \text{se } r > r_c. \end{cases} \quad (2.8)$$

onde ΔF é a magnitude do deslocamento e pode ser dado por,

$$\Delta F = -F(r_c) = \left(\frac{du}{dr}\right)_{r_c}. \quad (2.9)$$

Assim, $U_s(r)$ pode ser calculado a partir de

$$F_s = -\frac{dU_s(r)}{dr}. \quad (2.10)$$

Então,

$$\int_0^{U_s} dU_s = -\int_{\infty}^r F_s(r) dr. \quad (2.11)$$

Substituindo a equação 2.8 na equação 2.11 e resolvendo as integrais obtemos,

$$U_s(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_c) - \Delta F(r - r_c), & \text{se } r \leq r_c, \\ 0, & \text{se } r > r_c. \end{cases} \quad (2.12)$$

A utilização do potencial truncado $U_s(r)$ elimina o efeito de fronteira em $r = r_c$, suavizando o potencial de forma que não ocorra flutuações na energia (HILE, 2001).

2.1.1.2 Interação de Eletrostática (V_{Elet})

As interações eletrostáticas ocorrem devido a uma diferença de eletronegatividade entre os átomos de um dado sistema. Essa diferença de eletronegatividade, induz certos átomos apresentarem maior afinidade eletrônica que outros, estabelecendo partes positivas e negativas na molécula. A interação entre essas duas partes é calculada através do potencial de Coulomb,

$$V_{Coul}(r_{ij}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.13)$$

onde,

q_i e q_j são as cargas parciais dos átomos i e j

r_{ij} é a distância entre os átomos i e j
 ϵ é a constante dielétrica do meio.

Podemos ver, a partir da equação 2.13, que o potencial eletrostático varia com o inverso da distância entre os átomos, ou seja, é um potencial de longo alcance e suas contribuições não podem ser desprezadas para distâncias acima do raio de corte, como ocorre nas interações de van der Waals. Assim, para evitar a análise quantitativa dessas interações são utilizadas funções computacionais menos custosas, como exemplo podemos citar os métodos baseado nas Somas de Ewald (ALLEN; TILDESLEY, 1987; ESSMANN et al., 1995). Para maiores informações sobre esses métodos ver seção 2.5.

2.1.2 Potencial Intramolecular

As interações intramoleculares são responsáveis pela descrição das deformações moleculares que ocorrem entre os átomos de uma mesma molécula. Essas interações correspondem aos estiramentos da ligação, o ângulo entre as ligações e o ângulo diedral da interação, conforme a figura 2.3. A energia potencial dessas interações estão associadas ao desvio sofrido nas ligações e ângulos de cada molécula em relação aos seus valores de referência. Assim:

$$V_{Intra} = V_{Lig} + V_{Ang} + V_{Tor} \quad (2.14)$$

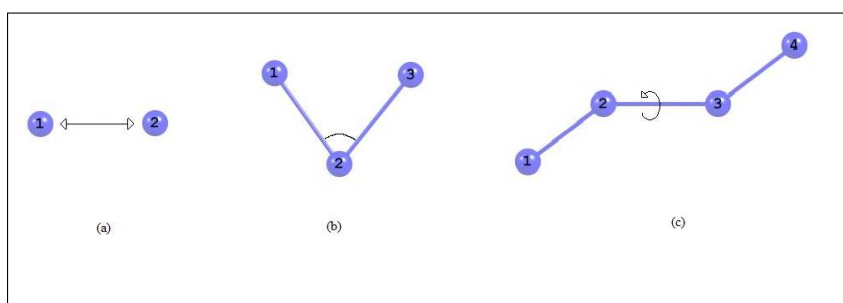


Figura 2.3 – Representação das interações Intramoleculares: (a) Estiramento de uma ligação; (b) Deformação do ângulo entre as ligações; (c) Deformação diedral da interação ou torção de uma ligação.

2.1.2.1 Potencial de Estiramento (V_{Lig})

Em temperaturas ambientes, o comprimento das ligações entre os átomos estão sujeitos à pequenas oscilações em relação ao seu valor de referência. Esse movimento pode ser representado por um potencial harmônico na forma da lei de Hooke,

$$V_{Lig} = \sum_{i=1}^N \frac{k_r}{2} (r - r_0)^2. \quad (2.15)$$

onde,

k_r representa a constante de força de estiramento ou, simplesmente, constante de Hooke;

r_0 é o comprimento de ligação de referência ;

r o comprimento de ligação após o estiramento.

2.1.2.2 Potencial Angular (V_{Ang})

O potencial angular descreve as variações sofridas no ângulo θ formado pelos átomos ligados. Esse potencial também é chamado de 1-3, pois envolve três átomos separados por duas ligações químicas. O potencial angular é representado pela lei de Hooke, de forma análoga à do potencial de estiramento.

$$V_{Ang} = \sum_{i=1}^N \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.16)$$

onde,

k_{θ} é a constante de deformação angular;

θ_0 é o ângulo de referência;

θ o ângulo após a deformação.

2.1.2.3 Potencial de Torção Diedral (V_{Tor})

O potencial torsional está relacionado a rotação que um átomo pode fazer em torno de uma ligação química. Esta interação é dita 1-4, pois envolve quatro átomos separados por três ligações químicas. O potencial torsional possui uma forma diferente comparado aos potenciais anteriores, sendo representado por uma forma cossenóide conforme a equação abaixo,

$$V_{Tor} = \sum_{i=1}^N \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma)). \quad (2.17)$$

onde,

V_n é a constante de força diedral;

n o número de fase;

ϕ o ângulo diedral para a ligação central;

γ o ângulo diedral máximo.

Desta forma, a equação 2.2 pode ser reescrita da seguinte forma,

$$V_{Total} = V_{Lig} + V_{Ang} + V_{Tor} + V_{vdW} + V_{Coul}. \quad (2.18)$$

Assim, a função energia potencial total do sistema composto por N partículas pode ser escrito em termos de uma soma,

$$\begin{aligned}
V_{total} = & \sum_{i=1}^N \frac{k_r}{2} (r - r_0)^2 + \sum_{i=1}^N \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{i=1}^N \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma)) \\
& + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.19)
\end{aligned}$$

A equação acima define o Campo de Força utilizado neste trabalho, que além de estabelecer uma forma para a energia potencial, deve possuir parâmetros que tornem-o com significado físico. Esses parâmetros devem ser escolhidos conforme o sistema em estudo e as propriedades de interesse. Na literatura existem vários campos de força, dos quais quatro se destacam: o CHARMM (WEINER et al., 1984)(FOX; KOLLMAN, 1998)(do inglês, *CHemistry at HARvard Molecular Mechanics*) desenvolvido na Universidade de Harvard, com o principal objetivo de ajudar em simulações de DM de ácidos nucléicos; o GROMOS (GUSTEREN; BERENDSEN, 1987) (do inglês, *GRONingen MOlecular Simulation package*) desenvolvido na Universidade de Gronigen, basicamente para o estudo de moléculas; AMBER (WEINER et al., 1984)(FOX; KOLLMAN, 1998)(do inglês, *Assisted Model Building and Energy Refinement*) desenvolvido na Universidade da Califórnia, foi utilizado inicialmente para aminoácidos e ácidos nucléicos e após para sistemas menores; e por último, mas não menos importante, o OPLS (JORGENSEN; TIRADO-RIVES, 1988) (do inglês, *Optimized Potential for Liquids Simulations*) desenvolvido pela Universidade de Yale, foi construído inicialmente para líquidos orgânicos de interesse químico e posteriormente para estudo de biomoléculas.

2.2 Equações do Movimento de Newton

Através da Dinâmica Molecular é possível calcular o movimento de cada partícula do sistema, descrevendo as posições, velocidades e a direção que as partículas apresentam durante a evolução temporal. Suas ferramentas essenciais são o potencial de interação entre as partículas e as equações do movimento que governam essas partículas. Para isso, considera-se os átomos como partículas pontuais onde os potenciais devem atuar. Outro conceito muito importante nos cálculos de DM é o espaço de fase. Para um sistema com N átomos são necessários 6N variáveis para definir o seu estado, sendo três coordenadas para cada átomo e mais três componentes do momento. Desta forma, a Hamiltoniana do sistema é dada através da equação abaixo,

$$H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = T(\mathbf{p}_i) + V(\mathbf{q}_i). \quad (2.20)$$

onde, T é a energia cinética e V a energia potencial.

A energia potencial $V(\mathbf{q}_i)$ é formada por todas as interações do sistema, podendo ser substituída pela função potencial V_{total} da equação 2.19. A energia cinética é descrita como,

$$T(\mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}. \quad (2.21)$$

A Hamiltoniana do sistema conduz as equações do movimento de Hamilton,

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad (2.22)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i}. \quad (2.23)$$

Portanto, a dinâmica molecular consiste em resolver as equações 2.22 e 2.23 e integrá-las a cada instante de tempo. Os resultados são energias e trajetórias de todos os átomos, a partir das quais inúmeras propriedades podem ser obtidas. A solução analítica das equações do movimento é feita através de algoritmos especializados.

2.3 Algoritmo de Verlet

Na literatura existem diferentes algoritmos capazes de resolver as equações do movimento de Newton. Como exemplo, podemos citar os algoritmos de Verlet, Velocity Verlet e Leap Frog. Desse ponto em diante será mostrado o funcionamento em específico do algoritmo de Verlet, utilizado neste trabalho.

No algoritmo de Verlet (VERLET, 1967) os termos da energia potencial total da equação 2.19 são caracterizados como uma função contínua das posições atômicas. Além disso, o passo de tempo da integração é pequeno o suficiente, possibilitando assumir que as posições das partículas variam suavemente ao longo do tempo. Neste algoritmo, dado um conjunto de posições atômicas \mathbf{r}_i no tempo t , as posições no passo de tempo futuro e passado podem ser obtidas através da expansão de Taylor em função de $\mathbf{r}_i(t)$, tal que:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}\delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3}\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2.24)$$

e

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}\delta t^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3}\delta t^3 + O(\delta t^4), \quad (2.25)$$

onde δt representa o passo de tempo ou simplesmente *timestep*. As posições futuras são obtidas através da soma das equações 2.24 e 2.25,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) + \mathbf{r}_i(t - \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2}\delta t^2. \quad (2.26)$$

Reorganizando os termos,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2. \quad (2.27)$$

A aceleração $\mathbf{a}_i(t)$ é obtida através das equação abaixo,

$$\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}, \quad (2.28)$$

$$\mathbf{F}_i(t) = \frac{-\partial V(\mathbf{r}_i(t))}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.29)$$

Portanto, o algoritmo de Verlet resolve as equações do movimento de Newton para cada átomo a cada instante de tempo. Nesse método, o processo que consome maior tempo computacional está relacionado com o cálculo da força (2.29) para posteriormente calcular a aceleração. Esse gasto computacional depende da configuração do sistema, ou seja, depende da complexidade da função de energia potencial.

A velocidade não aparece explicitamente na equação 2.27 (equação referente as posições futuras), mas seu valor quantitativo é extremamente importante para o cálculo da energia cinética, que somada à energia potencial resulta na energia total do sistema. Então, subtraindo as equações 2.25 e 2.24 temos,

$$\mathbf{v}_i(t - \delta t) - \mathbf{v}_i(t + \delta t) = -2 \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}. \quad (2.30)$$

Reescrevendo a equação acima, teremos:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\delta t} [\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)]. \quad (2.31)$$

O algoritmo de Verlet é um dos métodos mais simples utilizados na integração das equações do movimento de Newton, sendo assim, muito utilizado em simulações de Dinâmica Molecular. Além disso, é um método bastante eficaz com uma margem de erro na ordem de δt^2 (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

2.4 Condições Periódicas de Contorno

Nas simulações computacionais, os sistemas são constituídos por um número muito pequeno de partículas comparado aos sistemas macroscópicos. Assim, o sistema a ser estudado apresenta um impasse, onde a relação entre o número de partículas total do sistema e o número de partículas na superfície é maior comparado ao sistema real, isso acarreta em um efeito de superfície indesejado. Para corrigir ou minimizar este efeito, são utilizadas as condições periódicas de contorno (PBC do inglês, *Periodic Boundary Condition*), que basicamente eliminam as superfícies do sistema, tornando-o infinito. Essa técnica é introduzida através da replicação da "caixa simulada" em todas as direções do espaço. Desta forma, quando uma partícula move-se, sua imagem move-se da mesma maneira e se, durante a simulação uma partícula venha a sair da caixa, sua imagem entrará pela face oposta, conservando a densidade do sistema (ALLEN; TILDESLEY, 1987). A célula em duas dimensões é mostrada na figura 2.4. Neste caso, a célula primária é replicada nas direções x e y sendo circundada por oito células vizinhas, que são suas imagens periódicas.

A utilização da PBC exige o cálculo de todas as forças exercidas sobre cada partícula do sistema. Assim, se o sistema possuir N partículas (incluindo as partículas das caixas vizinhas), temos uma soma infinita de termos. Para reduzir o número de interações e, conseqüentemente, o custo computacional utilizamos uma segunda técnica chamada de "*Minimum Image Convection*" (Convensão da Imagem Mínima ou mais Próxima). Essa técnica considera que as interações não ligadas podem ocorrer entre uma partícula i e outra j ou com a imagem replicada de j, sendo escolhido o par de menor distância, conforme a figura 2.5.

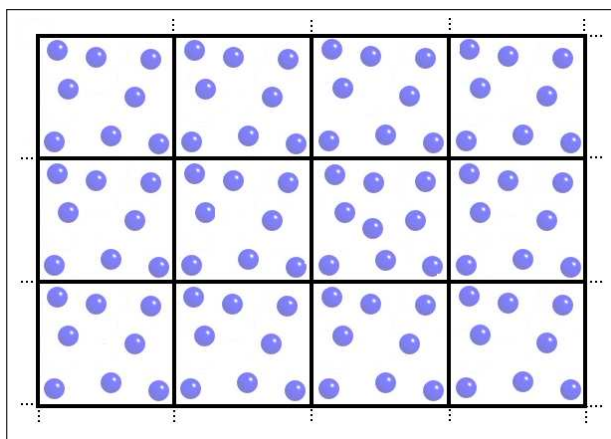


Figura 2.4 – Representação da aplicação das Condições Periódicas de Contorno em duas dimensões (PBC).

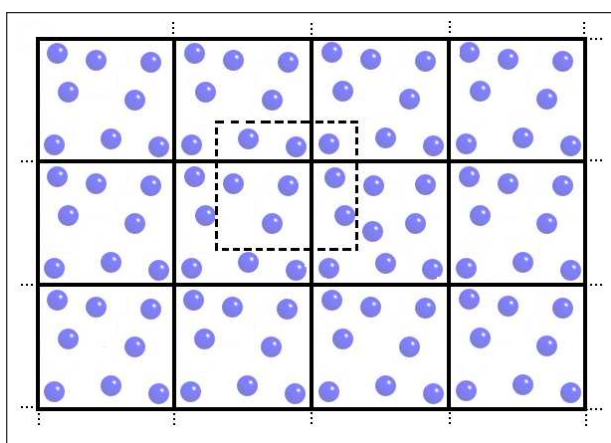


Figura 2.5 – Representação da aplicação da condição de "Minimum Image Convection" num dado ponto.

Conforme a seção 2.1.1.1, as interações de van der Waals são de curto alcance e, analiticamente, possuem um decaimento que se torna praticamente nulo em $r_{ij} \rightarrow \infty$, mas computacionalmente tornam-se nulas muito antes. Assim, opta-se por um raio de corte (figura 2.6), de modo a eliminar os cálculos de interações de pares à distâncias grandes e com contribuições desprezíveis, reduzindo o custo computacional. É importante ressaltar que o raio de corte é escolhido de forma que uma dada partícula possa interagir somente com uma de suas imagens. Desta forma, o r_{cut} deve ser menor que a metade da menor largura da caixa. Outro ponto importante que deve ser esclarecido é que o raio de corte citado aqui é o mesmo utilizado no potencial deslocado de Lennard-Jones, isso garante que nenhuma interação importante seja desprezada.(FRENKEL, 2002; ALLEN; TILDESLEY, 1987).

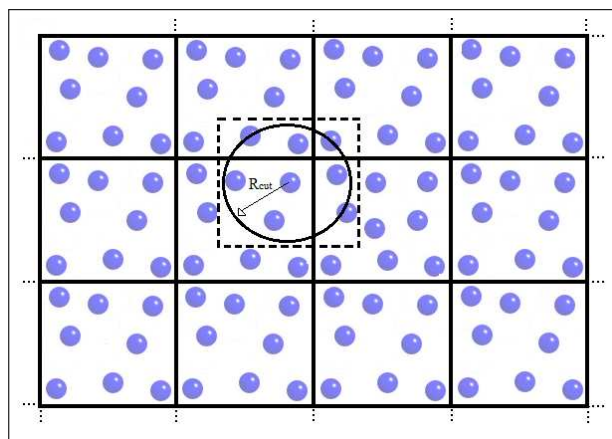


Figura 2.6 – Desenho representativo do raio de corte R_{cut} a partir de uma dada partícula.

2.5 Soma de Ewald

Conforme mencionado na seção 2.1.1.2, as Simulações de Dinâmica Molecular utilizam potenciais truncados em um determinado raio de corte (r_c), ou seja, todas as interações para $r \geq r_c$ são desprezadas. A utilização desse potencial visa diminuir o custo computacional. Entretanto, as interações eletrostáticas para $r \geq r_c$ não podem ser totalmente desprezadas, pois são significativamente importantes para a energia potencial. Além disso, a contribuição eletrostática deve incluir todas as partículas do sistema, conforme a equação 2.32,

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{n_z=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{+\infty} \sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.32)$$

A equação acima é condicionalmente convergente e, portanto, impraticável do ponto de vista computacional, uma vez que teríamos um sistema relativamente grande e com um número enorme de partículas a serem consideradas. Através da utilização das condições periódicas de contorno, é possível calcular parte das interações eletrostáticas que estariam presentes caso o sistema fosse realmente infinito ao invés de infinitamente periódico, utilizando um método desenvolvido por Ewald. Esse método é normalmente chamado de Soma de Ewald.

Afim de esclarecer o funcionamento dos métodos baseados nas somas de Ewald, mostraremos de forma sucinta, as principais etapas utilizadas para o cálculo das interações eletrostáticas:

1- Primeiro são construídas funções gaussianas centradas nos sítios carregados, de modo a gerar funções de distribuição de carga em torno de cada sítio. Com isso, é possível obter um potencial ϕ_a , conforme a figura 2.7-(a).

2- Um segundo potencial ϕ_b é gerado em função do sítio i , conforme a figura 2.7-(b).

3- Na terceira etapa é calculado o potencial devido aos sítios vizinhos, ou seja, considera-se somente a contribuição dos sítios vizinhos desprezando a contribuição do sítio i . Então,

$$\phi_1 = \phi_a - \phi_b \quad (2.33)$$

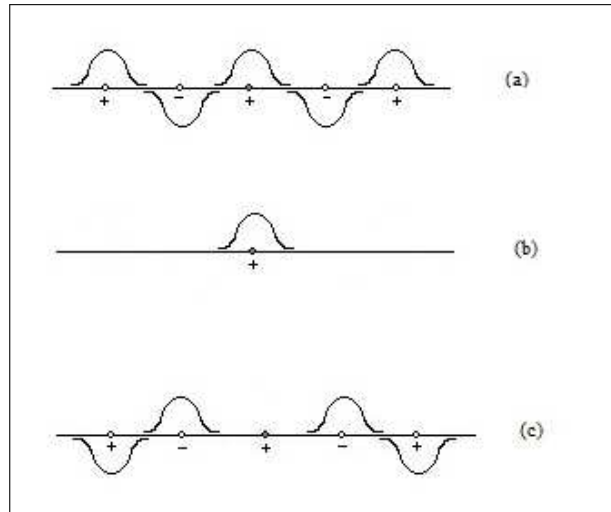


Figura 2.7 – Desenho representativo das distribuições de carga utilizadas no método das Soma de Ewald.

4- Nessa etapa é importante salientar que o potencial ϕ_1 , além de considerar as interações de cada sítio j com o sítio i , também considera as interações entre os sítios jj . Assim, o potencial final exige um potencial ϕ_2 de cancelamento que é construído a partir de uma distribuição antissimétrica de carga, conforme a figura 2.7-(c). O resultado é um potencial ϕ_2 capaz de cancelar as interações em todos os sítios, exceto em i .

5- Finalmente, somando os potenciais ϕ_1 e ϕ_2 obtemos o potencial total do sítio i em relação à todos os outros sítios j do sistema. Então,

$$\phi_i = \phi_1 + \phi_2 \quad (2.34)$$

Conforme (KITTEL, 2006) o potencial eletrostático total é dado por,

$$\phi_i = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_{\mathbf{G}} S(\mathbf{G}) G^{-2} \exp\left(\frac{-G^2}{4\eta}\right) - 2q_l \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} + \sum_l \frac{q_l}{r_l} F(\eta^{\frac{1}{2}} r_l) \quad (2.35)$$

onde,

Δ é o volume da caixa

$S(\mathbf{G})$ fator de estrutura

η parâmetro de ajuste (melhora a convergência)

$F(\eta^{1/2} r_l)$ é a função erro, que pode ser escrita como,

$$F(x) = \int_x^{\infty} e^{-S} dS \quad (2.36)$$

q_l é a carga do sítio l

\mathbf{G} vetor de rede recíproca

Existem algumas variações do método original de Ewald, entre os quais podemos citar os métodos PME (do inglês, *Particle Mesh Ewald*), o SPME (do inglês, *Smooth-Particle-Mesh Ewald*), entre outros. Neste trabalho foi utilizado o método PME proposto por Tom Darden (DARDEN; YORK; PETERSEN, 1993). A proposta desse método é melhorar a soma do espaço recíproco, ao invés de somar os vetores de onda as cargas são atribuídas em um *grid* (grade) usando interpolação β -*spline*. Sobre essa grade é feita uma transformada de Fourier e então, a energia do espaço recíproco passa a ser uma simples

soma sobre todos os espaços da grade (SPOEL et al., 2010). O método PME encontra-se usualmente implementado em vários pacotes de simulação computacionais, isso se deve a sua eficiência em termos de precisão e velocidade de processamento (MORGON; COUTINHO, 2007).

2.6 Ensemble

O conjunto de parâmetros capaz de definir uma equação de estado de tal forma que diferentes funções termodinâmicas possam ser calculadas, é chamado de ensemble. Durante uma simulação computacional diferentes ensembles podem ser utilizados, de acordo com a configuração do sistema e das propriedades de interesse que serão analisadas ao fim da simulação (ALLEN; TILDESLEY, 1987). Como exemplo, podemos citar os ensembles NVE, NVT, NPT e μVT , onde N é o número de partículas do sistema, P é a pressão, V o volume, T é a temperatura e μ é o potencial químico da substância.

As partículas de um sistema isolado termicamente e separados de meio externo por paredes rígidas e impermeáveis obedecem as equações do movimento de Newton. Esse sistema encontra-se no ensemble microcanônico ou NVE, onde o número de partículas, volume e energia são mantidos constantes. Entretanto, quando o sistema entra em contato com um reservatório térmico através de uma parede diatérmica ocorre trocas de energia entre o sistema e o reservatório através de colisões das partículas contra a parede que os separa. Desta forma, a energia do sistema deixa de ser constante e a temperatura passa à ser controlada. Esse ensemble é chamado de canônico ou NVT. Entretanto, quando temos um ensemble NVT e for permitido que as paredes do sistema estejam livres para se movimentar, de tal forma que a pressão no interior seja igual a do meio externo, teremos um ensemble isotérmico-isobárico ou NPT.

Em cálculos de DM onde pretende-se considerar um sistema à temperatura constante (ensemble NVT) ou sob pressão constante (ensemble NPT), é necessário fazer uso de códigos computacionais capazes de controlar esses parâmetros. Os métodos normalmente utilizados para o controle da temperatura e pressão são os termostatos e barostatos, respectivamente. Existem vários tipos de termostatos e barostatos, aqui, iremos tratar brevemente os termostato de Nosé-Hoover e o barostato de Parrinello-Ramann, os quais foram utilizados nesse trabalho.

O termostato de Nosé-Hoover foi introduzido por Nosé (NOSÉ, 1984) e mais tarde modificada por Hoover (HOOVER, 1985). Esse método consiste na adição de um banho térmico na temperatura de interesse T_0 e na adição de um termo de fricção nas equações do movimento.

Se a temperatura instantânea T do sistema for diferente da temperatura de referência T_0 , o sistema se ajustará a temperatura de referência através das equações modificadas do algoritmo de integração.

O barostato de Parrinello-Rahman (PARRINELLO; RAHMAN, 1982) é uma versão ansiotrópica do barostato de Berendsen, o qual utiliza um pistão de massa Q para controlar a pressão e volume da caixa simulada. No barostato de Parrinello-Rahman as paredes do sistema movimentam-se dinamicamente, de tal maneira que a caixa possa assumir formas arbitrárias. Essa variação na caixa é feita através da variação dos três vetores **a**, **b**, **c** da caixa simulada.

2.7 Cálculo das Propriedades Macroscópicas

2.7.1 Difusibilidade

As propriedades dinâmicas de um sistema de N partículas podem ser abordadas por diferentes escalas de espaço e tempo. É possível entender um mesmo sistema através de uma análise microscópica utilizando as leis da mecânica quântica, ou macroscopicamente através da termodinâmica, mas é importante salientar que toda descrição macroscópica é resultado de uma análise microscópica.

A maioria dos sistemas possuem movimentos aleatórios individuais que podem desencadear movimentos macroscópicos importantes, como é o caso da difusão. A difusão é um processo dinâmico onde as diferenças de concentrações tendem a ser reduzida. Analisando o sistema de forma microscópica, ou seja, dividindo-o em vários elementos de volume, podemos perceber que as partículas de um dado elemento de volume demonstram uma preferência de movimento, então é dito que essas partículas se movimentam na direção x . Porém, no elemento de volume adjacente, as partículas têm uma tendência a se movimentar na direção oposta. Então, no caso da concentração do primeiro elemento de volume ser maior que o segundo observa-se que algumas partículas do primeiro elemento de volume migram para o segundo, e, desta forma, haverá um fluxo de partículas na direção x . Em outras palavras, a difusão pode ser caracterizada como uma propagação de matéria e é representada pela Lei de Fick,

$$\mathbf{J} = -D\nabla c. \quad (2.37)$$

onde,

\mathbf{J} é o fluxo de difusão

D é o coeficiente de difusão ou difusibilidade

c a concentração de partículas

O sinal negativo da equação 2.37 indica que a difusão acontece do meio com alta concentração em direção ao de baixa concentração.

Para calcular a concentração das partículas do sistema, supomos que, em $t=0$, as partículas estão dispostas na origem do seu sistema de coordenadas. Então, para calcular a evolução temporal dessa concentração, a Lei de Fick é combinada com a equação da continuidade que está descrita abaixo,

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}(r, t) = 0. \quad (2.38)$$

Substituindo 2.37 em 2.38, temos:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} - D\nabla^2 c(r, t) = 0 \quad (2.39)$$

A solução da equação 2.39 é dada por:

$$c(r, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad (2.40)$$

Outra forma de obter o coeficiente de difusão é através da teoria do movimento Browniano. Esse movimento é caracterizado pela movimentação aleatória das moléculas

em um fluido, que é uma consequência das colisões sofridas entre as moléculas. Este fenômeno foi observado em 1827 por Robert Brown, mas foi Einstein em 1905 que apresentou uma explicação quantitativamente.

Einstein observou ao estudar o movimento de uma partícula em um meio composto por inúmeras partículas que seu comportamento pode ser descrito de maneira mais satisfatória em termos probabilísticos. Em seu estudo, mostrou que o coeficiente de difusão D está relacionado com o deslocamento quadrático médio (MSD, do inglês *Mean Square Displacement*), como podemos ver através da equação 2.41,

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt. \quad (2.41)$$

onde,

$\langle r^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio;

D o coeficiente de difusão.

t o tempo decorrido desde o estado inicial do sistema

Em Dinâmica Molecular o coeficiente de difusão D é calculado a partir do coeficiente angular da reta MSD vs. tempo (FRENKEL, 2002; FLORENCE; ATTWOOD, 2003).

2.7.2 Ligações de Hidrogênio (HB)

A definição de HB é um assunto difícil de ser abordado. A definição mais abrangente foi feita por Steiner (STEINER, 2002), que definiu a existência de uma ligação de hidrogênio se: (i) existir a evidência de uma ligação e (ii) existir a evidência que a ligação envolve um átomo de hidrogênio ligado a outro átomo. Essa abordagem não considera aspectos geométricos, além de possuir algumas desvantagens, uma delas é o fato de abranger as interações de van der Waals como HB. Assim, parece ser aconselhável incluir outros aspectos em sua definição. Na literatura, encontra-se definições que incluem aspectos químicos, geométricos e energéticos, entre outros.

Nas simulações via Dinâmica Molecular Clássica normalmente dois critérios são levados em conta para considerar a existência de uma ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água. Esses critérios são os energéticos e geométricos. Em relação a energia, a formação de uma ligação de hidrogênio ocorre somente se sua energia de ligação for menor que um limiar E_{ref} . Já para o critério geométrico, a formação de uma HB ocorre somente se:

(i) a distância O-O é menor que uma certa distância R_{ref}

(ii) se o ângulo O-H-O é menor que um certo ângulo θ_{ref} .

As distâncias O-O e o ângulo O-H-O são normalmente chamado de comprimento da ligação de hidrogênio e ângulo da ligação de hidrogênio. Normalmente, os valores escolhidos para E_{ref} e θ_{ref} são $-10KJ/mol$ e 30° , já R_{ref} é escolhido como a primeira camada de água ao redor de uma dada molécula de água, conforme a figura 2.8 (KARNIADAKIS; BESKOK; ALURU, 2004).

Neste trabalho foi utilizado o critério geométrico para identificar a existência de uma ligação de hidrogênio, para isso foram utilizados os valores de referências de $R_{ref}=3,5\text{\AA}$ e $\theta_{Ref}=30^\circ$, conforme Spoel et. al. (SPOEL et al., 2010).

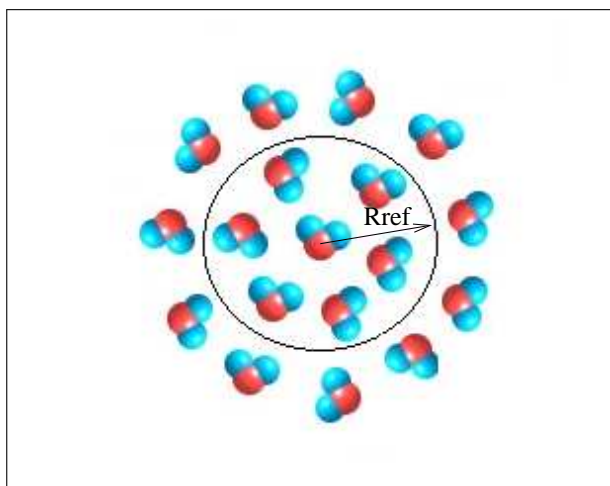


Figura 2.8 – Desenho representativo do raio de referência utilizado como parâmetro na determinação da ligação de hidrogênio

2.7.3 Tempo de Vida das Ligações de Hidrogênio

O tempo de vida de uma ligação de hidrogênio é analisada a partir da função de correlação temporal. Seu comportamento está relacionado com a probabilidade de encontrar duas moléculas de água ligadas, através de uma ligação de hidrogênio, por um determinado tempo t . Então,

$$\tau(t) = \int_0^{\infty} t \cdot p(t) dt. \quad (2.42)$$

onde,

$p(t)=1$ quando existe ligação de hidrogênio;

$p(t)=0$ quando não existe ligação de hidrogênio.

2.7.4 Função Autocorrelação

A função de autocorrelação (ACF, do inglês *Autocorrelation Function*) pode ser utilizada para identificar se um determinado sistema está descorrelacionado e se os valores da amostra foram escolhidos de forma aleatória. A função de autocorrelação é dada por,

$$c(t) = \frac{\langle h(0)h(t) \rangle}{\langle h^2 \rangle} \quad (2.43)$$

onde,

$h(t)=1$ há autocorrelação;

$h(t)=0$ não há autocorrelação.

Neste trabalho foram realizados cálculos da ACF das ligações de hidrogênio das moléculas de água. O comportamento da ACF mostra a resistência que uma HB apresenta frente a um processo de quebra e reeligação, ou seja, se a ACF decai rapidamente existe uma rápida reestruturação das HBs ao se quebrarem. Porém, quando a função de

autocorrelação decai suavemente existe uma resistência maior por parte da HBs em se quebrar e formar novos pares.

2.8 Parâmetros Utilizados Durante as Simulações

Todos os cálculos foram realizados no *Cluster Tupi*, localizado no Centro de Processamento de Alto Desempenho (CPAD) da Universidade Federal de Santa Maria. O software utilizado nas simulações de Dinâmica Molecular foi o Gromacs 4.4.3 (SPOEL et al., 2010). As equações de movimento foram integradas através do algoritmo de Verlet utilizando um tempo de integração de 0,001ps. O processo de Simulação Computacional foi dividido em duas etapas: a primeira foi realizada no ensemble NPT e a segunda no NVT. A temperatura do sistema foi mantida constante através da utilização do termostato de Nosé-Hoover enquanto que a pressão foi controlada pelo barostato de Parrinello-Rahman. Também foi utilizado um raio de corte de 15Å para as interações intermoleculares e para o caso das interações eletrostáticas o método PME foi empregado para a sua correção. Foram utilizadas condições periódicas de contorno para evitar efeitos de superfície. O sistema foi equilibrado durante 1ns e posteriormente a simulação ou etapa de acúmulo de dados foi realizada durante o intervalo de tempo de 10ns com uma frequência de 100 passos (frequência em que as coordenadas dos átomos foram salvas). Neste trabalho foi utilizado o modelo tipo SPC/E para as moléculas de água e as paredes confinantes desse sistema são formadas por placas de grafeno como veremos no próximo capítulo.

3 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos via Dinâmica Molecular Clássica para a análise das propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais das moléculas de água nanoconfinadas. Para maior entendimento dos resultados, inicialmente apresentaremos os parâmetros configuracionais utilizados durante a simulação e, em seguida, os resultados obtidos e suas respectivas análises.

3.1 Configuração do Sistema

A água confinada pode apresentar mudanças em suas propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais. Este fato pode estar relacionado com a natureza e as propriedades da geometria confinante. Na literatura existem alguns estudos envolvendo água confinada em nanotubos de carbono (HUMMER; NOWORYTA, 2001), meios porosos de diferentes materiais (GALLO; ROVERE, 2007; BONNAUD; COASNE; PELLENQ, 2010) e paredes planas (ZANGI, 2004). Neste trabalho de mestrado foi realizado um estudo das propriedades das moléculas de água confinadas por paredes planas hidrofóbicas. A configuração do sistema utilizado durante os cálculos de dinâmica molecular está representada na figura 3.1.

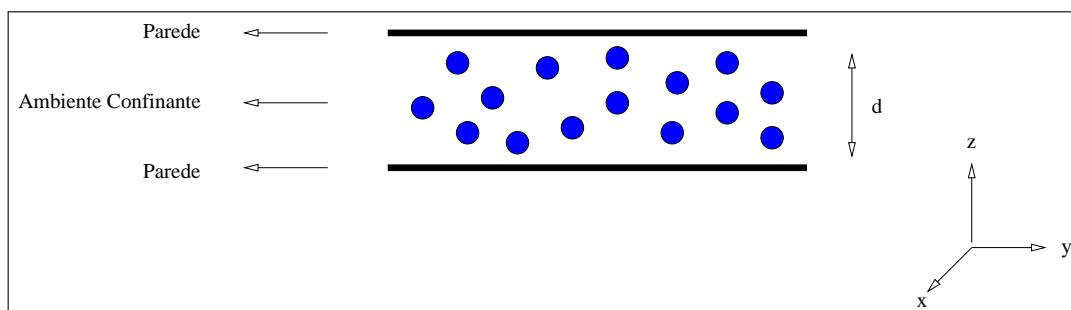


Figura 3.1 – Representação da célula unitária utilizada nos cálculos de dinâmica molecular.

As paredes confinantes são formadas por folhas de grafeno com parâmetros de rede $x=81,18\text{\AA}$ e $y=80,94\text{\AA}$. As moléculas de água são confinadas por estas paredes na direção z , enquanto que na direção x e y são consideradas as condições periódicas de contorno (PBC). As folhas de grafeno foram alinhadas paralelamente uma em relação a outra separadas por uma distância " d ".

Os cálculos foram realizados em duas etapas. Primeiramente as paredes confinantes foram separadas por uma distância " d " e, em seguida, foram dispostas em uma caixa de simulação com parâmetros de rede de acordo com a tabela 3.1 e após foram inseridas aleatoriamente moléculas de água do tipo SPC/E no espaço restante da caixa, conforme a figura 3.2. Esse sistema foi equilibrado durante 1 ns em um ensemble NPT, de modo que as moléculas de água possam preencher espontaneamente a cavidade entre as paredes confinantes. Posteriormente, o sistema foi reduzido de maneira que a célula unitária fosse formada somente pelas paredes confinantes e pelas moléculas de água

localizadas no interior do espaço confinante. Os parâmetros de rede para esse novo sistema também estão dispostos na tabela 3.1 e sua configuração está representada na figura 3.3. Note que os novos parâmetros de rede x e y são exatamente os valores dos parâmetros de rede das folhas de grafeno. Essa escolha é importante porque ao aplicarmos as condições periódicas de contorno é possível obter uma placa infinita. Já o parâmetro de rede na direção z possui um valor numérico maior, essa diferença é necessária para evitar a interação da parede "a" com outra parede "b" da célula vizinha.

Tabela 3.1 – Parâmetros de rede utilizados durante a simulação computacional. A primeira etapa é referente ao processo onde as moléculas preenchem a cavidade entre as placas de grafeno e a segunda etapa refere-se ao processo de acumulação de dados.

Parâmetros de rede (Å)	Primeira etapa	Segunda etapa
x	81,18	81,18
y	180,0	80,94
z	80,0	180,0

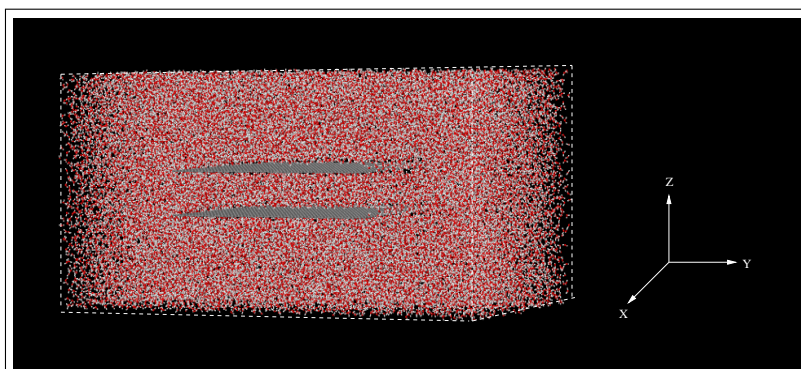


Figura 3.2 – Célula unitária utilizado na primeira etapa dos cálculos de dinâmica molecular.

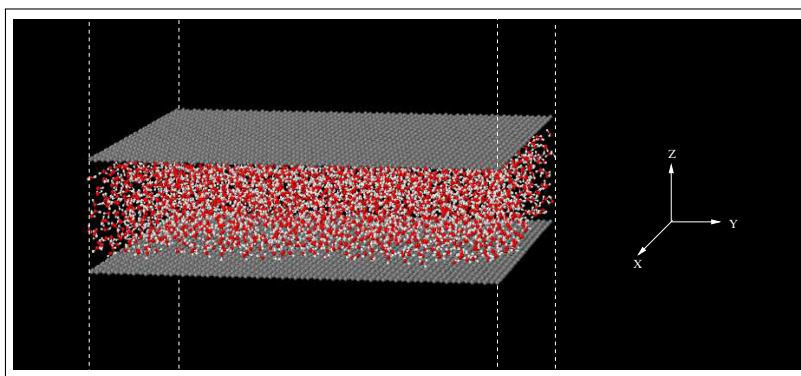


Figura 3.3 – Célula unitária utilizada durante a etapa de acumulação de dados.

3.2 Análise das Propriedades da Água Confinada

3.2.1 Perfil da densidade

Uma propriedade da água confinada muito interessante de ser analisada é o perfil da densidade transversal. Através desse perfil é possível obter uma ideia de como as partículas estão distribuídas ao longo da direção z do sistema. As figuras 3.4 e 3.5 mostram o perfil da densidade em relação as paredes confinantes para as distâncias de 7, 9, 11, 15, 20, 25, e 30Å e suas respectivas variações de temperatura. Analisando os perfis de densidade é factível observar a formação de camadas, onde o número de camadas é dependente da distância entre as placas. Conforme os estudos realizados por Koga e Tanaka (KOGA; TANAKA, 2005), a formação de camadas depende de três fatores: densidade do sistema, interação entre as partículas do sistema com as paredes confinantes e por último a distância " d " entre essas paredes. Além disso, quando a distância entre as placas for da ordem de 7 ou 8 diâmetros da partícula confinante, então suas propriedades começam a assemelhar-se ao seu estado *bulk*.

Neste estudo observamos que a formação de camadas segue 3 tendências configuracionais. A primeira está relacionada com a distância entre as placas de grafeno $d=7\text{Å}$, onde ocorre a formação de uma única camada. Essa estruturação está relacionada ao forte confinamento das paredes que não permitem a formação de uma segunda camada, pois não existe espaço físico para isto. Esta configuração pode ser observada na figura 3.4-(a).

A segunda tendência configuracional é observada nas figuras 3.4-(b) e 3.4-(c), que correspondem as distâncias de 9 e 11Å. Neste caso, ocorre a formação de duas camadas próximas às paredes confinantes. No caso da distância de 11Å existe um pequeno decréscimo nos picos de densidade e um alargamento das camadas, isso ocorre devido ao aumento da área entre as placas possibilitando uma maior distribuição das moléculas de água no seu interior.

A última tendência configuracional foi observada para as distâncias de 15, 20, 25 e 30Å. Devido ao maior espaçamento entre as placas ocorre a formação de três regiões, sendo uma região central e outras duas laterais próximas as paredes do sistema, conforme as figuras 3.4-(d), 3.5-(a), 3.5-(b) e 3.5-(c). De acordo com Cicero et. al. (CICERO et al., 2008), para as distâncias maiores de 20,02Å as oscilações nas densidades são praticamente suprimidas, indicando que o efeito da superfície é altamente localizado. Neste caso, somente as moléculas de água próximas das superfícies estruturam-se em forma de camadas e possuem propriedades diferenciadas da água *bulk*. Esses resultados são similares aos encontrados por Gão et. al. (GAO; LUEDTKE; LANDMAN, 1997). Em nossos resultados foi possível observar esse comportamento para distâncias maiores que 20Å.

Outra característica muito importante é o fato das moléculas de água não permanecerem muito próximas das paredes confinantes, formando uma região de repulsão entre a primeira camada de água e as paredes. Essa região é formada devido a hidrofobicidade das folhas de grafeno e sua dimensão é em torno de 2.5Å em conformidade com os resultados obtidos por (MARTÍ; SALA; GUÀRDIA, 2010). Estudos feitos por (CICERO et al., 2008) através de Cálculos de Primeiros Princípios também mostram essa região de repulsão.

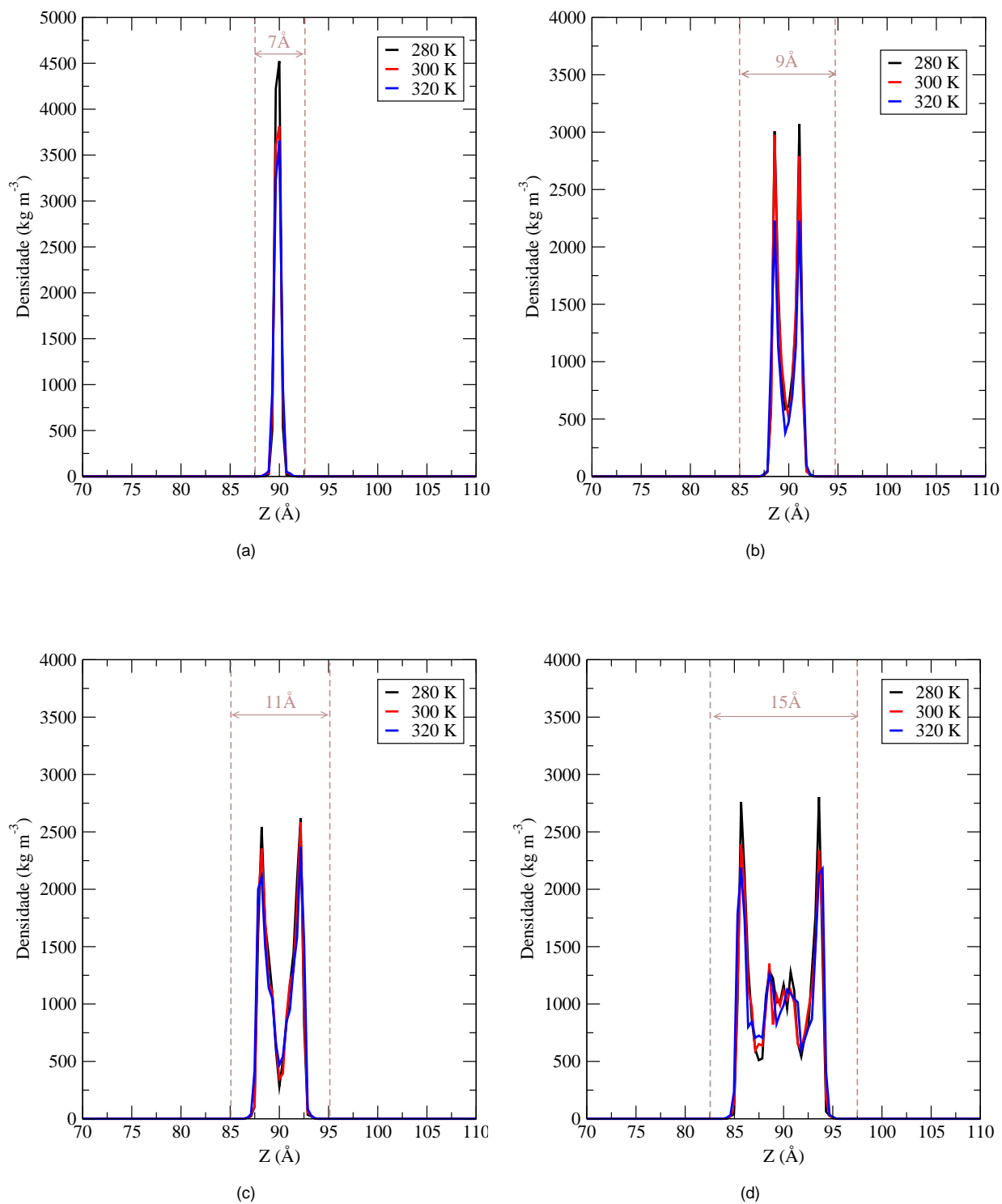


Figura 3.4 – Perfil da densidade transversal da água para diferentes temperaturas e distâncias. Figura (a) 7Å (b) 9Å (c) 11Å (d) 15Å .

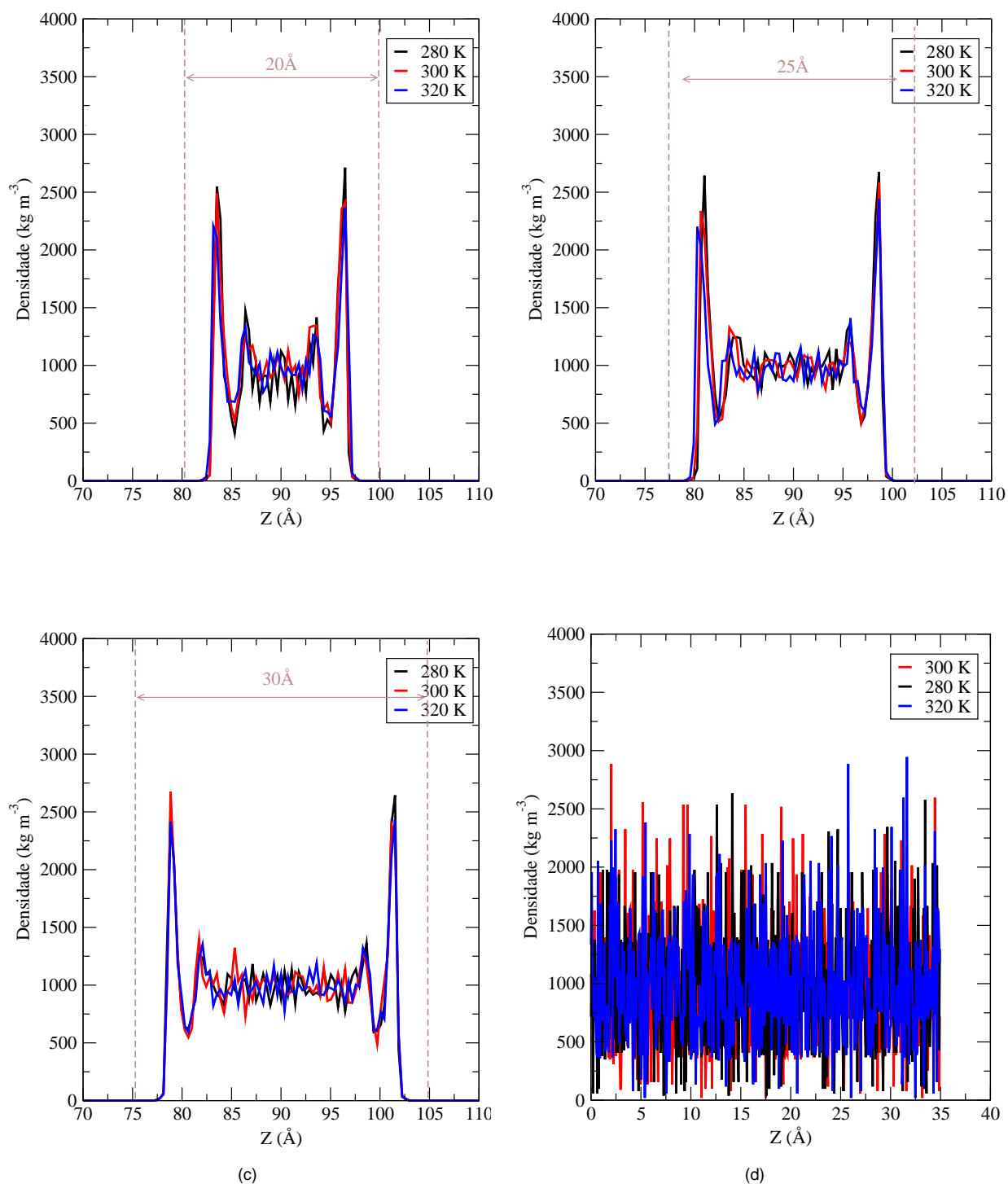


Figura 3.5 – Perfil da densidade transversal da água para diferentes temperaturas e distâncias. Figura (a) 20Å (b) 25Å (c) 30Å e (d) Água *bulk*.

A configuração das moléculas de água após as simulações computacionais podem ser observadas na figura 3.6. Analisando as figuras abaixo, é intuitivo pensar que as moléculas de água aproximam-se das folhas de grafeno conforme a distância entre estas aumenta. Porém, devemos ressaltar que este efeito está associado com a figura, sendo que a primeira camada de água situa-se a mesma distância das folhas de grafeno para todas as configurações estudadas.

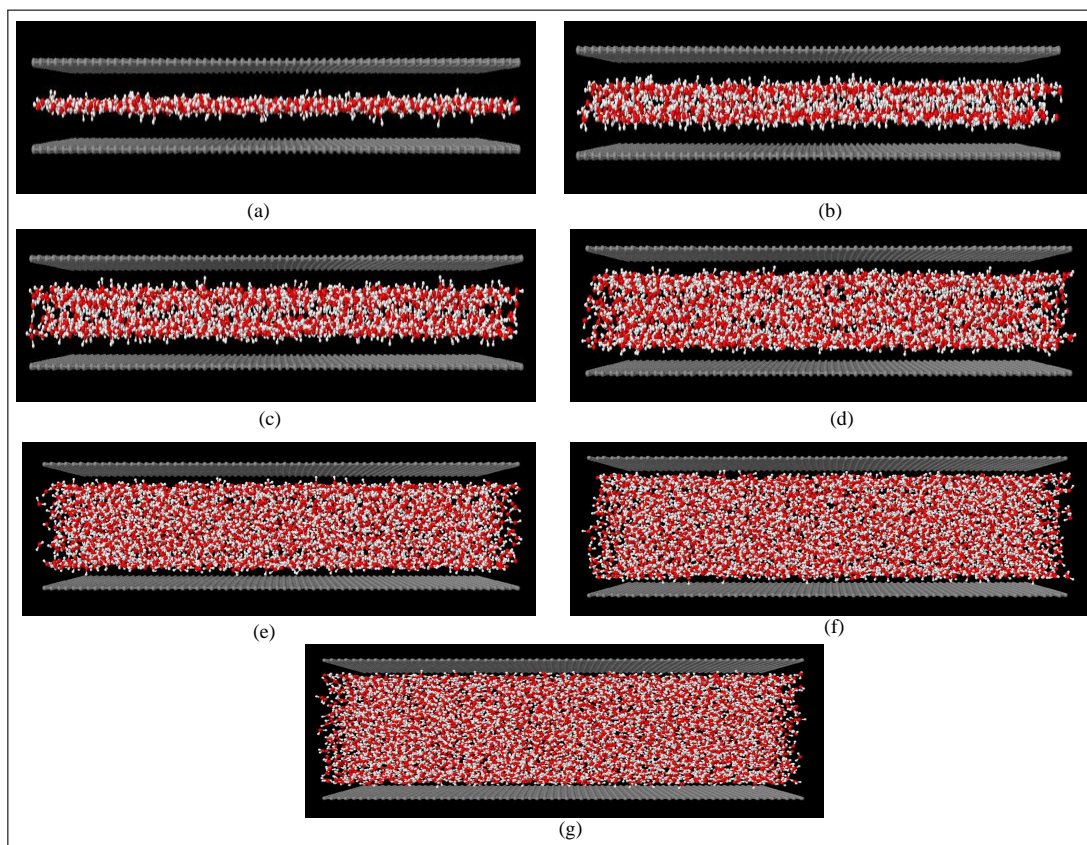


Figura 3.6 – Configuração das moléculas de água confinadas após as simulações computacionais para as distâncias (a) 7Å, (b) 9Å, (c) 11Å, (d) 15Å, (e) 20Å, (f) 25Å e (g) 30Å.

Neste estudo, a densidade transversal do sistema foi calculada para as temperatura de 280, 300 e 320K. Para as distâncias de 9 e 11Å foi observado uma diminuição e um alargamento nos picos da densidade conforme a distância entre as placas aumenta. Isso pode ser explicado em termos do volume efetivo que é maior para a distância de 11Å, possibilitando um arranjo configuracional das moléculas de água neste sistema. Além disso, observamos que o número de moléculas confinadas para uma mesma distância "d" diminui conforme aumentamos a temperatura do sistema (ver tabela 3.2). Esse resultado também foi encontrado em estudo realizado anteriormente, onde moléculas de água foram confinadas em nanotubos de carbono (KIPPER; SILVA, 2012).

Tabela 3.2 – Número de moléculas de água confinadas para diferentes distâncias e temperaturas.

Temperatura (K)	7Å	9Å	11Å	15Å	20Å	25Å	30Å
280	778	1070	1496	2376	3433	4492	5528
300	717	1042	1479	2351	3409	4464	5507
320	709	1025	1474	2325	3374	4426	5471

Também analisamos os valores máximos dos picos de densidade das figuras 3.4 e 3.5. Podemos observar, conforme a figura 3.7, que a variação da temperatura altera os valores máximos desses picos, ou seja, conforme a temperatura do sistema aumenta o pico de densidade máxima decresce. Além disso, o pico de densidade máxima para as moléculas de água confinadas a uma distância de 15Å a uma temperatura de 280K apresenta um aumento comparado as demais temperaturas deste mesmo sistema. Esse comportamento esta relacionado com a formação da região central.

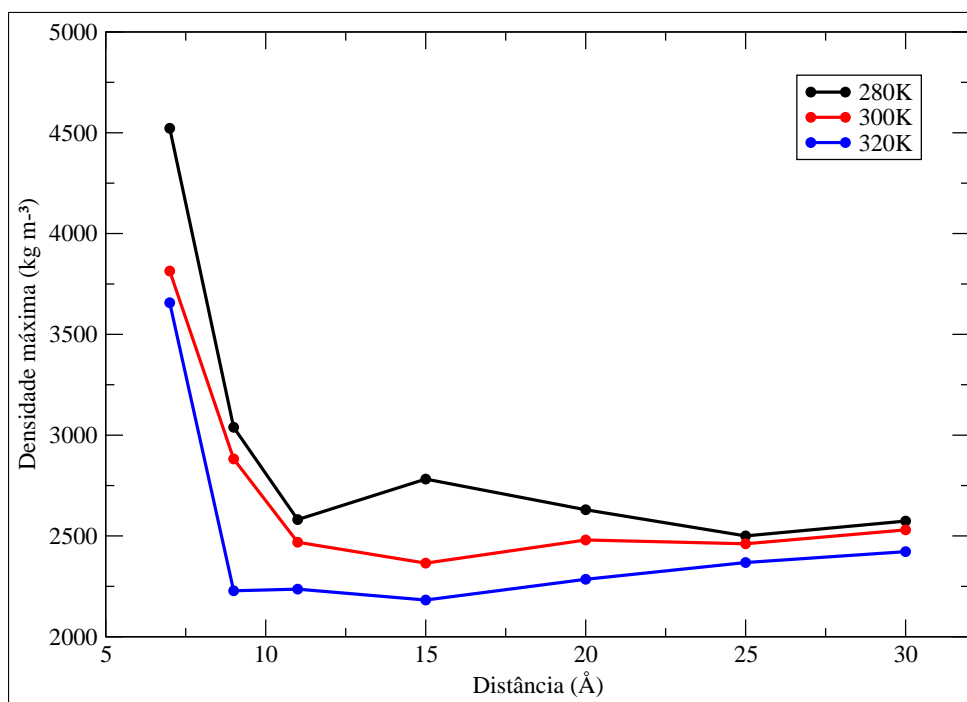


Figura 3.7 – Densidade máxima dos picos de água confinada para diferentes distância e temperatura.

A densidade numérica do sistema também foi analisada. Essa propriedade é obtida através da razão entre o número de partículas e o volume efetivo ocupados por estas partículas. Através da figura 3.8 podemos observar que a densidade numérica apresenta um decréscimo conforme diminuimos a distância entre as folhas de grafeno. Este comportamento ocorre porque ao diminuirmos a distância "d", as possibilidades de arranjo das moléculas de água para estes sistemas também é reduzida, e, conseqüentemente, o número de moléculas de água por unidade de volume. Para a distância de 7Å, contudo temos um caso especial: neste sistema as moléculas de água estão confinadas em um sistema essencialmente 2D forçando o sistema configurar-se de forma altamente com-

pacta, explicando a alta densidade desse sistema. Outra característica muito importante é o fato da densidade numérica depender da temperatura do sistema, à medida que aumentamos a temperatura ocorre uma diminuição na densidade numérica das moléculas de água. Uma possível explicação para este comportamento é devido ao aumento da temperatura que favorece a quebra das ligações de hidrogênio (HBs). Como consequência, o livre caminho médio das moléculas de água aumenta fazendo o volume unitário aumentar, o que reduz a densidade numérica do sistema.

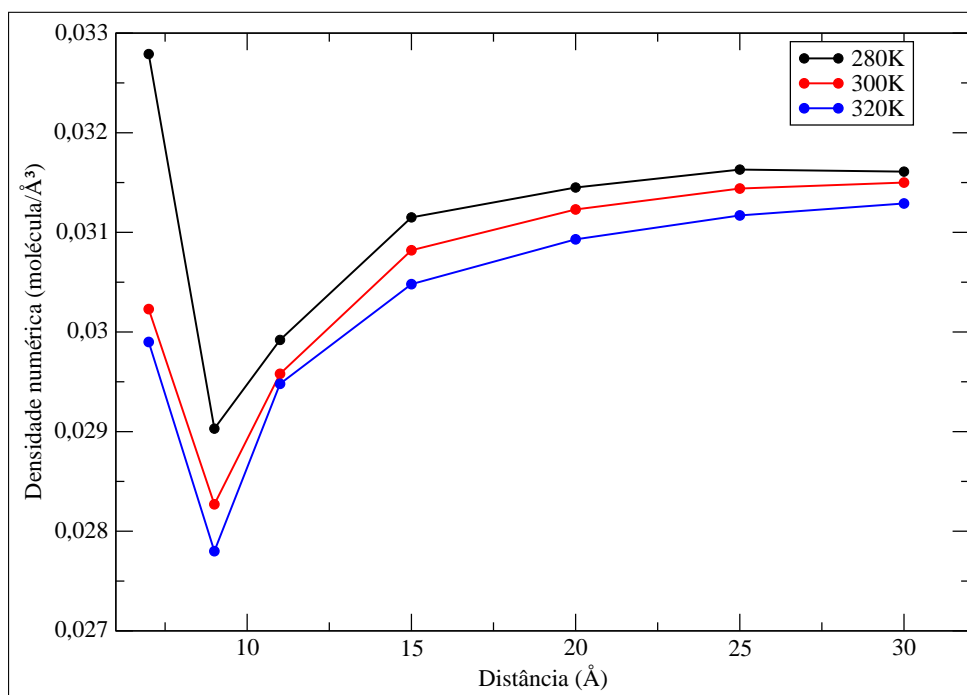


Figura 3.8 – Densidade numérica da água confinada para diferentes graus de confinamento e temperatura.

3.2.2 Distribuições de Ângulos e Comprimento das Ligações de Hidrogênio

As funções de distribuições apresentam a variação dos valores máximos dos ângulos e/ou dos comprimentos de ligação entre os pares de átomos oxigênio-hidrogênio de todas as HBs do sistema. Na figura 3.9 podemos observar a distribuição angular das ligações de hidrogênio para as respectivas distâncias e variações de temperatura analisadas. É possível perceber através de uma simples análise que as distribuições angulares para a temperatura de 280K apresentam comportamentos muito semelhantes, exceto para as distâncias de 7 e 9Å. A função de distribuição dos ângulos das moléculas de água confinadas a uma distância de 7Å apresenta um perfil mais estreito em relação as demais configurações. Este comportamento pode estar associado como o alto confinamento geométrico em duas dimensões que induz um arranjo configuracional altamente compacto, impedindo a variação dos ângulos entre os átomo ligados O-H das HBs. Além disso, as condições do sistema favorecem a cristalização das moléculas de água. Este resultado explica a alta densidade numérica observada na figura 3.8. Entretanto, a função distribuição angular para a distância de 9Å possui um perfil mais amplo. Este comportamento se deve ao fato da área disponível entre as paredes confinantes não permitir nenhum arranjo energeticamente favorável para as moléculas confinadas neste sistema. Desta forma, as moléculas de água são alocadas de maneira aleatória apresentando uma certa desordem, possibilitando assim, uma maior distribuição angular das HBs. Esse resultado justifica a baixa densidade numérica encontrada para este sistema (figura 3.8). Contudo, conforme a temperatura do sistema aumenta para 300 e 320K, podemos observar que essas diferenças se abrandam, exceto para a distância de 9Å, indicando novamente que esta configuração não apresenta nenhum arranjo energeticamente favorável.

As distribuições de comprimento das ligações de hidrogênio para todas as distâncias e variações de temperatura analisadas neste trabalho estão dispostas na figura 3.10. Verificamos que as moléculas de água confinadas a uma distância $d=7\text{Å}$ e temperatura de 280K, a distribuição dos comprimentos de ligações também apresentam um comportamento diferenciado. Para esta configuração, a distribuição de comprimento sofre um deslocamento, acarretando em um aumento dos comprimentos das ligações. Este comportamento também esta associado com a fase de cristalização das moléculas de água. Para as temperaturas de 300 e 320K não há alterações significativas.

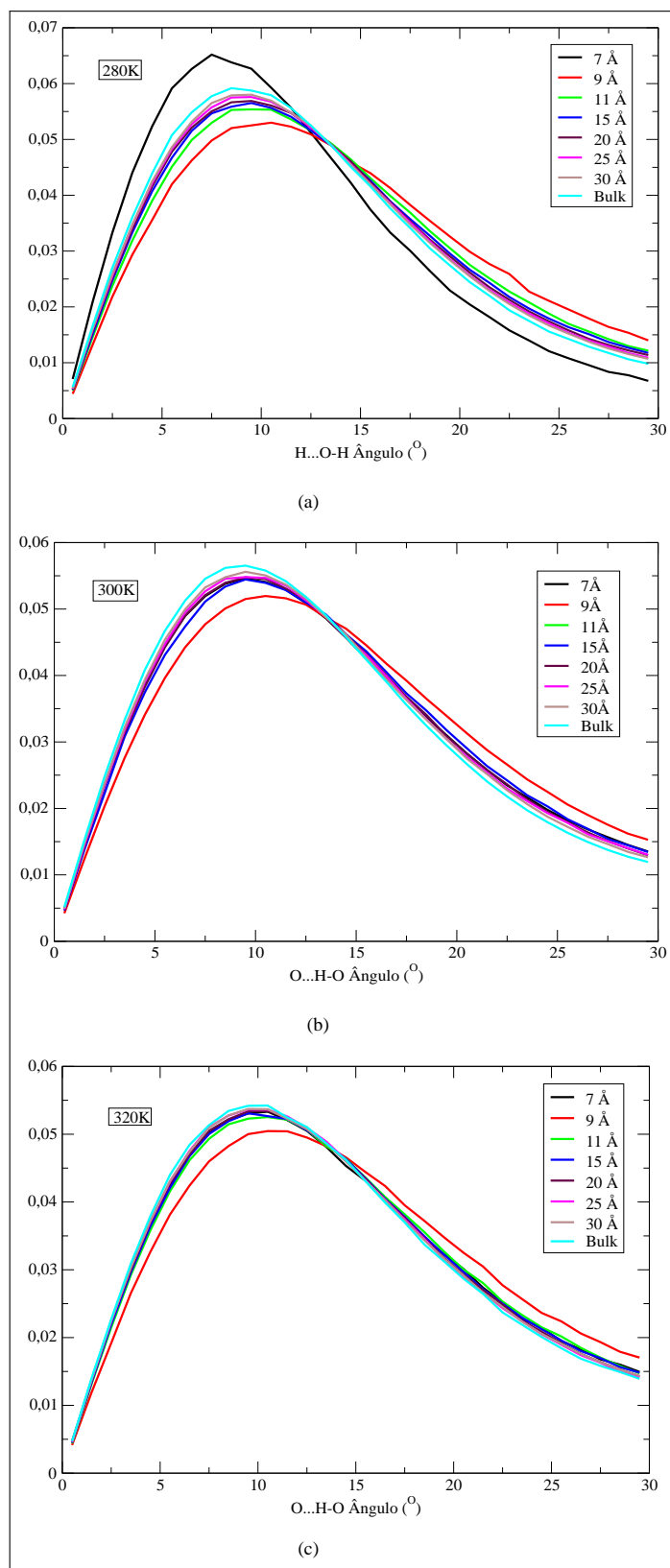


Figura 3.9 – Variação angular das ligações de hidrogênio das moléculas de água em diferentes graus de confinamento e temperatura: (a)280K, (b)300K e (c)320K

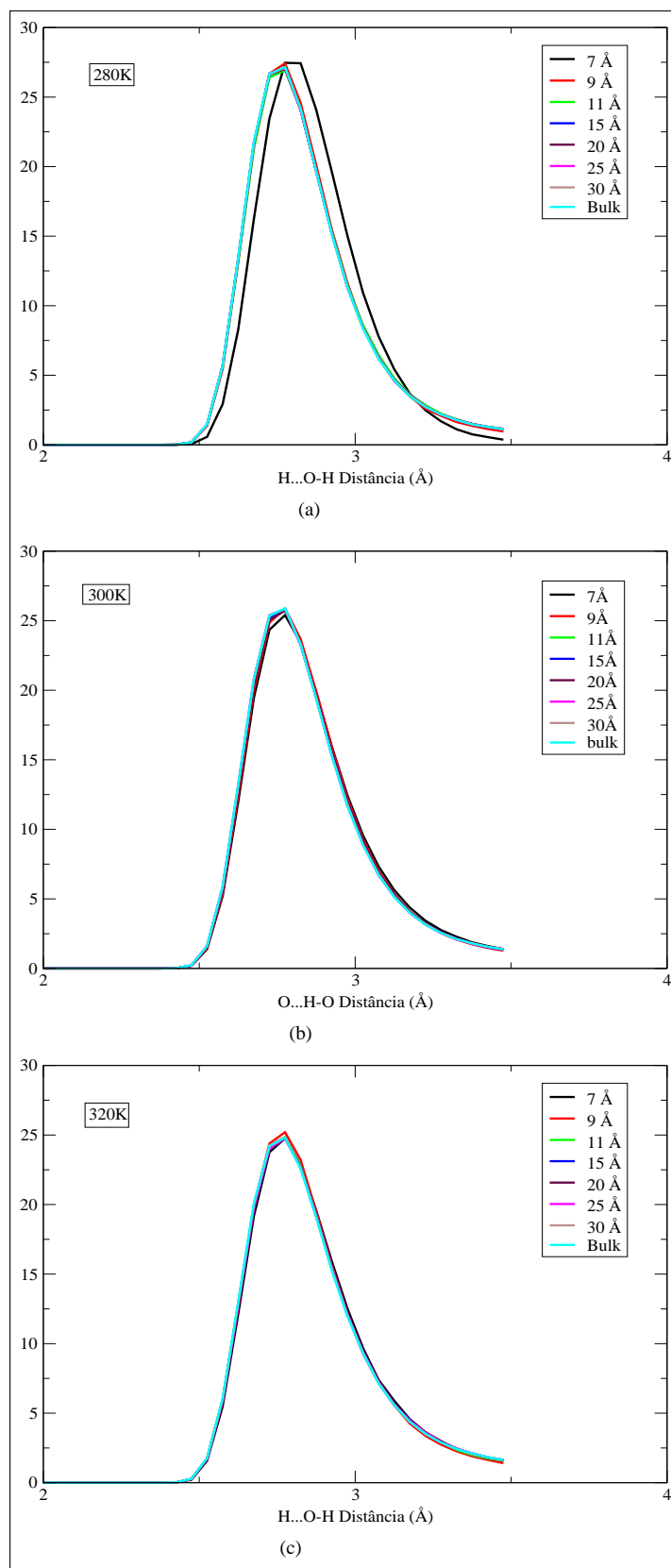


Figura 3.10 – Variação do comprimento das ligações de hidrogênio das moléculas de água em diferentes graus de confinamento e temperatura: (a)280K, (b)300K e (c)320K

3.2.3 Número Médio de Ligações de Hidrogênio por Molécula de Água

Muitos pesquisadores acreditam que as diferenças entre a água confinada e *bulk* estejam relacionadas às mudanças nas propriedades das ligações de hidrogênio, entretanto a dinâmica dessas ligações está longe de ser totalmente compreendida. Neste trabalho foram calculados o número médio de ligações de hidrogênio $\langle n_{HB} \rangle$ por molécula de água confinada para as diferentes configurações e temperaturas. Podemos observar através da figura 3.11 um acréscimo no $\langle n_{HB} \rangle$ por molécula de água à medida que o espaçamento entre as placas aumenta. Este comportamento já esperado visto que ao aumentarmos a distância entre as folhas de grafeno, o número de moléculas confinadas também sofrerá um aumento. Com isso, o $\langle n_{HB} \rangle$ aproxima-se do número de ligações de hidrogênio da água *bulk*. Kumar et. al. estudaram o $\langle n_{HB} \rangle$ das moléculas de água do tipo TIP5P confinadas entre placas hidrofóbicas separadas por uma distância $d=11\text{Å}$ sob temperatura de 230-300K. Neste estudo, os autores também observaram a diminuição das ligações de hidrogênio da água confinada em comparação a água *bulk*. Além disso, o estudo revelou que o $\langle n_{HB} \rangle$ da água confinada hidrofobicamente é 88% do $\langle n_{HB} \rangle$ da água *bulk*, isso em todas as temperaturas estudadas (KUMAR; HAN; STANLEY, 2009). Em nosso estudo a distância de 11Å apresentou pequenas variações em relação a temperatura estudadas. Para a temperatura de 280K o $\langle n_{HB} \rangle$ da água confinada é 93% da água *bulk*, já para as temperaturas de 300 e 320K foram de 90% e 87%, respectivamente. Essas flutuações são aceitáveis visto que alguns parâmetros computacionais não são compatíveis nas duas simulações (entre eles, podemos citar o modelo computacional de água).

Conforme Kumar et. al. (KUMAR; HAN; STANLEY, 2009) a redução do $\langle n_{HB} \rangle$ por molécula de água confinada em relação a água no estado *bulk* pode estar associada as diferentes propriedades físicas que a água confinada apresenta. Com o intuito de compreender estas propriedades, analisaremos na próxima seção as ligações de hidrogênio nas diferentes camadas de água formadas quando confinadas. Em adição, analisaremos o processo difusivo dessas moléculas.

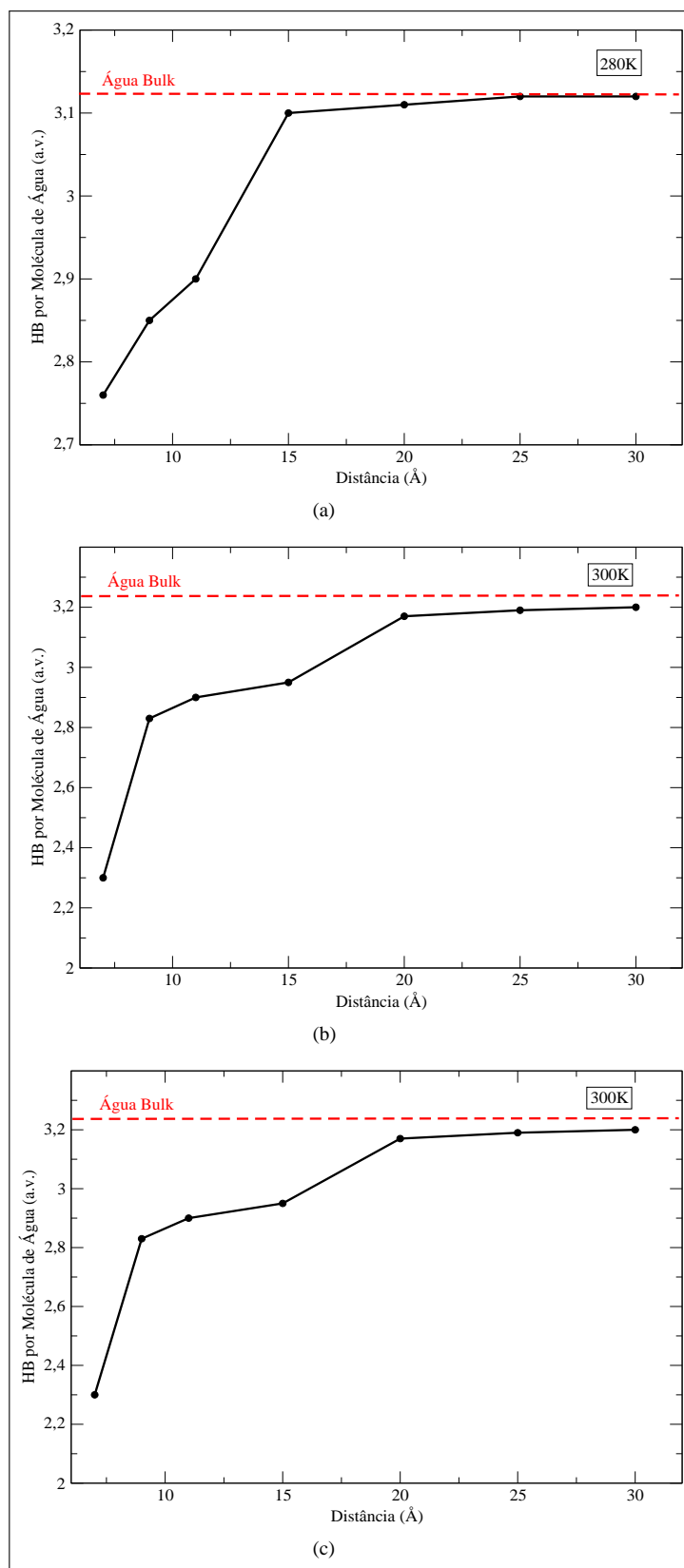


Figura 3.11 – Número médio de ligações de hidrogênio para diferentes graus de confinamento e temperatura. (a)280K, (b)300K e (c)320K.

3.2.4 Função de Autocorrelação Temporal para as Ligações de Hidrogênio

A função de autocorrelação é uma forma de determinar analiticamente a resistência que as ligações de hidrogênio apresentam frente aos processos de quebra e formação de novas ligações. A figura 3.12 mostra a autocorrelação das moléculas de água para diferentes graus de confinamento e temperatura.

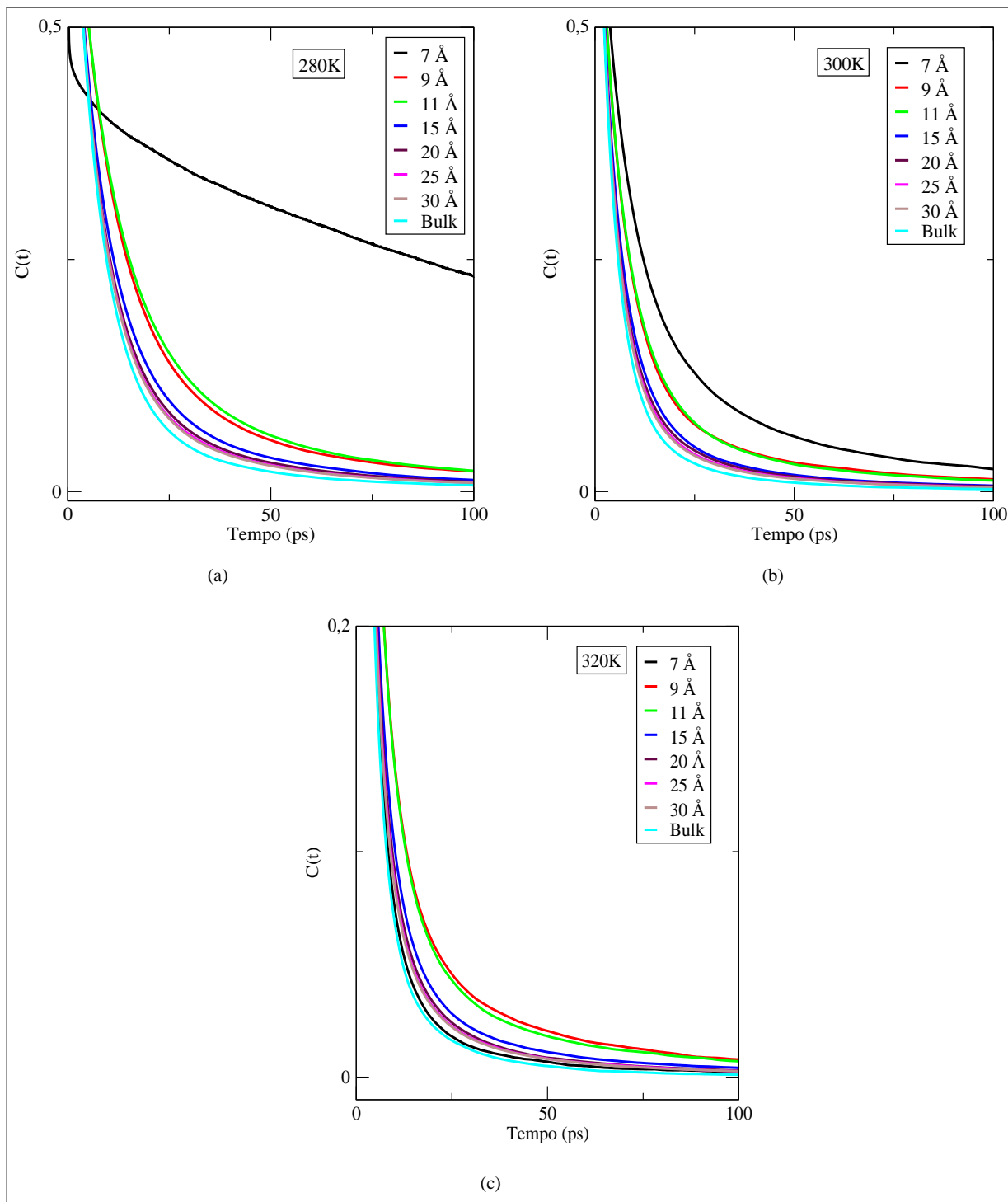


Figura 3.12 – Função de autocorrelação da água para as temperaturas de: (a)280K, (b)300K e (c)320K.

A função de autocorrelação para água no estado *bulk* decai rapidamente em relação as moléculas de água confinadas. Esse rápido decaimento é um indicativo de um grande número de quebras nas ligações de hidrogênio que posteriormente se religam com outras moléculas formando novas HBs. Através de uma análise rápida da figura 3.12 podemos perceber, novamente, o comportamento singular das moléculas de água confinadas a uma distância de 7Å. Para a temperatura de 280K as moléculas possuem uma forte autocorrelação indicando que estas não podem movimentar-se livremente, este fato pode estar relacionado a fase de cristalização dos líquidos. À medida que a temperatura do sistema aumenta a autocorrelação se aproxima da água *bulk*. Uma possível explicação para a autocorrelação da água confinada a 7Å sob temperatura de 320K aproximar-se da água *bulk* é o fato das moléculas de água sob essa condição estarem livres para rotacionar.

3.2.5 Difusão Lateral

As funções de autocorrelação das moléculas de água estão diretamente relacionadas aos seus processos difusivos. O fato das moléculas estarem descorrelacionadas aumenta a sua capacidade de difundirem-se no meio. Os coeficientes de difusão para a água *bulk* e para a água confinada a uma distância de 7, 9, 15 e 30Å estão representadas na figura 3.13.

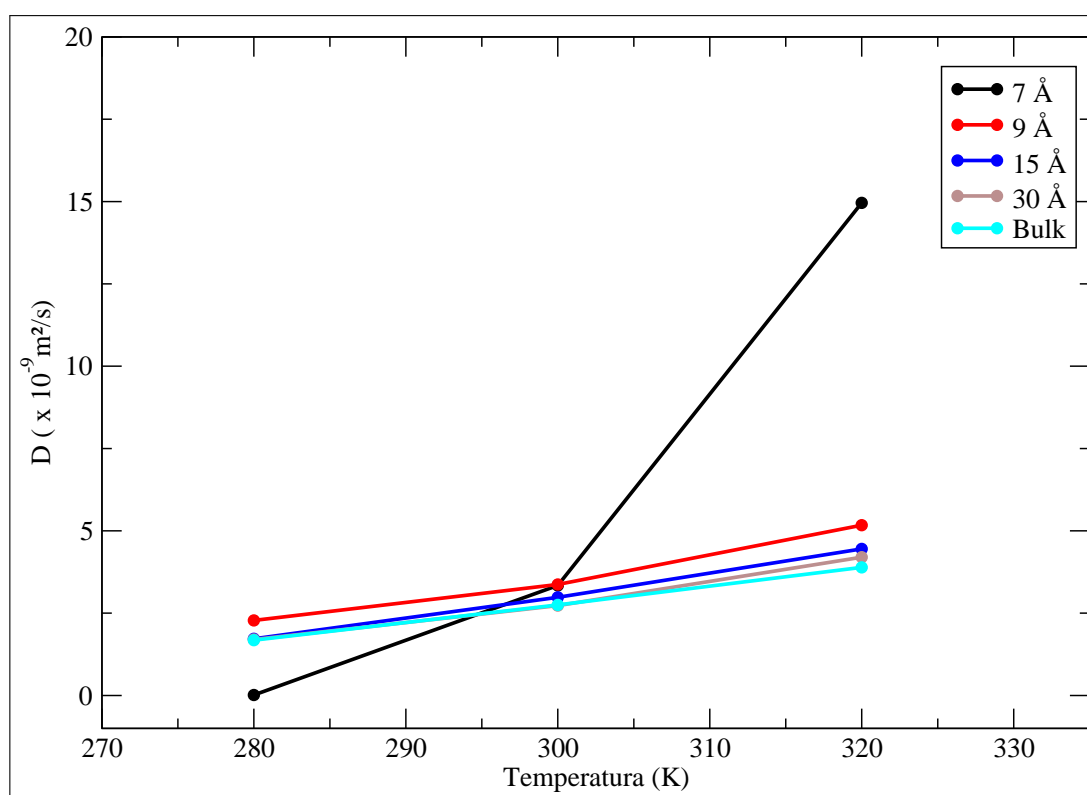


Figura 3.13 – Coeficiente de difusão da água para diferentes temperaturas.

O coeficiente de difusão encontrado para a água *bulk* a uma temperatura de 300K é de $2,71 \cdot 10^{-9} m^2/s$. Este valor está em acordo com o resultado obtido por Mark e Nilsson (MARK; NILSSON, 2001).

Para as temperaturas de 280K e 320K os valores do coeficiente de difusão da água *bulk* são de $2,68 \cdot 10^{-9} m^2/s$ e $3,89 \cdot 10^{-9} m^2/s$, respectivamente. Observa-se um aumento no coeficiente de difusão à medida que a temperatura do sistema aumenta. Esse comportamento também foi observado por Mills em seu trabalho experimental (WILLS, 1973).

A variação do coeficiente de difusão da água para diferentes graus de confinamento também foi analisado. Podemos observar através da figura 3.13 que o coeficiente de difusão para os sistemas menos confinados aproximam-se da água *bulk* em ambas as temperaturas analisadas. No caso especial da distância de $d=7\text{Å}$ podemos observar um comportamento desigual perante as demais configurações estudadas. Para a temperatura de 280K o coeficiente de difusão é aproximadamente zero, indicando que o confinamento desempenha um papel predominante reduzindo a difusão das moléculas. O fato das moléculas de água não se difundirem com facilidade está associado com a alta autocorrelação observada anteriormente através da figura 3.12. De acordo com Farimari e Aluru, as moléculas confinadas em geometrias muito pequenas não podem difundir livremente (FARIMARI; ALURU, 2011). Já para a temperatura de 300K observou-se uma pequena diminuição do coeficiente de difusão. Entretanto, para a temperatura de 320K o coeficiente de difusão é $\sim 15 \cdot 10^{-9} m^2/s$, indicando uma superdifusão que pode estar associada com alguma mudança de fase dessas moléculas. Esse resultado é condizente com a autocorrelação encontrada na figura 3.12-(c). Processos de mudança de fase da água altamente confinada foi observado por Pascal et. al. em nanotubos de carbono (PASCAL; GODDARD; JUNG, 2011).

Com o intuito de compreender como a geometria confinante pode interferir no comportamento dinâmico e estrutural das moléculas de água, foram calculados o número médio de HBs por molécula de água situadas em diferentes regiões (laterais e central). Estes resultados estão dispostos na próxima seção.

3.3 Análise das Propriedades da Água Confinada em Diferentes Camadas

3.3.1 Ligações de Hidrogênio para as Camadas Laterais e Central

Em todas as configurações foi realizado o cálculo do número médio de HBs do centro da geometria confinante em direção as paredes. A figura 3.14 mostra a relação do número médio de HBs por molécula de água em três situações: (i) nas camadas laterais próximas as paredes (HB_{Lat}), (ii) Na região central (HB_{Cen}) e (iii) para todo o sistema (HB_{Tot}). Esses valores foram calculados para as distâncias de 15, 20, 25 e 30 Å já que para as distâncias menores não foi observado a formação de três camadas, conforme visto anteriormente através do perfil da densidade transversal na figura 3.5. Para estes cálculos também foram consideradas as três temperaturas (280, 300 e 320K).

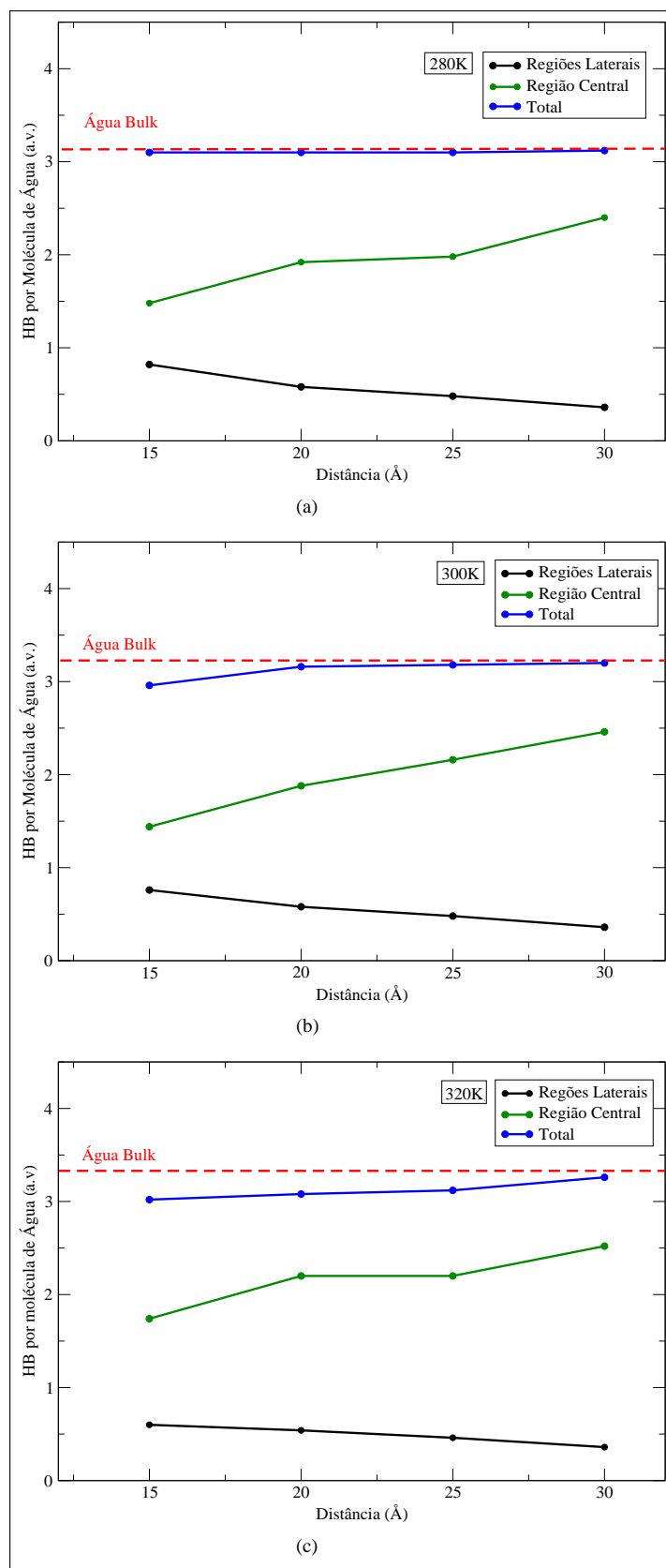


Figura 3.14 – Número médio de ligações de hidrogênio para as regiões laterais e intermediárias para as temperaturas de (a) 280K, (b) 300K e (c) 320K.

Podemos observar que $HB_{Tot} > HB_{Cen} > HB_{Lat}$ em ambas as temperaturas analisadas. Além disso, o número médio de HBs por molécula de água na região central para a temperatura de 280K varia entre 1,48-2,4, sendo que o menor valor corresponde a distância de $d=15\text{\AA}$ e o maior valor a distância de $d=30\text{\AA}$. Já para as temperaturas de 300 e 320K esses valores variam entre 1,48-2,46 e 1,74-2,52, respectivamente. Através da análise desses valores, podemos perceber que o número médio de HBs da região central aproxima-se do valor da água *bulk* em ambas as temperaturas conforme aumentamos a distância entre as paredes confinantes. Este comportamento é esperado visto que o número de moléculas alocadas na região central aumenta conforme a distância entre as placas aumenta. Entretanto, para as regiões laterais observamos um comportamento contrário, ou seja, o número de HBs diminui à medida que aumentamos a distância entre as paredes confinantes. Os valores obtidos para a temperatura de 280K variam entre 0,36-0,82, sendo que o menor valor refere-se a distância de $d=30\text{\AA}$ e o maior valor a distância de $d=15\text{\AA}$.

Para as temperaturas de 300 e 320K esses valores variam entre 0,36-0,76 e 0,36-0,6, respectivamente. O decréscimo no número médio de HBs das moléculas de água próximas as paredes é devido a configuração geométrica que impede a formação das HBs.

A diminuição das HBs perto das paredes é devido a configuração geométrica que impede a formação dessas ligações. Farimari e Aluru (FARIMARI; ALURU, 2011) explicaram este comportamento da seguinte maneira: perto das superfícies confinantes, as moléculas de água apresentam ligações covalentes OH livres, ou seja, ligações que não participam das ligações de hidrogênio. Estas HBs pendentes podem mudar a dinâmica das moléculas próximas as superfícies. O número médio reduzido de ligações de hidrogênio nas proximidades das paredes confinantes também foram observados em outros sistemas nanométricos contendo água, como é o caso dos nanotubos de carbono (KIPPER; SILVA, 2012; GORDILLO; MARTÍ, 2000), poros de sílica (BOURG; STEEFEL, 2012), entre outros.

3.3.2 Coeficiente de Difusão para as Camadas Laterais e Central

Nossos resultados mostraram uma pequena elevação no coeficiente de difusão nas camadas laterais para ambas temperaturas. Esses resultados estão dispostos nas tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 para as respectivas temperaturas de 280, 300 e 320K. Entretanto, não podemos indicar nenhuma tendência devido a pequena variação nos valores encontrados. Esse comportamento pode estar associado a metodologia empregada para determinação das camadas, em nosso estudo utilizamos como critério o valor mínimo da densidade.

Tabela 3.3 – Coeficiente de difusão das regiões laterais (D_L), central (D_C) e total (D_T) de um sistema sob temperatura de 280K.

Distância (Å)	$D_L(10^{-9}m^2/s)$	$D_C(10^{-9}m^2/s)$	$D_T(10^{-9}m^2/s)$
15	1,75	1,72	1,72
20	1,86	1,73	1,77
25	1,84	1,77	1,76
30	1,79	1,70	1,71

Tabela 3.4 – Coeficiente de difusão das regiões laterais (D_L), central (D_C) e total (D_T) de um sistema sob temperatura de 300K.

Distância (Å)	$D_L(10^{-9}m^2/s)$	$D_C(10^{-9}m^2/s)$	$D_T(10^{-9}m^2/s)$
15	3,13	3,01	2,98
20	2,8	2,74	2,73
25	3,0	2,96	2,97
30	2,78	2,75	2,74

Tabela 3.5 – Coeficiente de difusão das regiões laterais (D_L), central (D_C) e total (D_T) de um sistema sob temperatura de 320K.

Distância (Å)	$D_L(10^{-9}m^2/s)$	$D_C(10^{-9}m^2/s)$	$D_T(10^{-9}m^2/s)$
15	4,68	4,42	4,45
20	4,36	4,08	4,21
25	4,33	4,04	4,07
30	4,22	4,12	4,19

De forma geral, neste trabalho foram estudadas as propriedades dinâmicas e estruturais das moléculas de água confinadas entre placas de grafeno. A primeira análise realizada foi em relação aos perfis de densidade que as moléculas apresentam quando confinadas em nanoescala. A partir dessa análise foi observado que as moléculas estruturam-se em forma de camadas e que o número de camadas é dependente do grau de confinamento. Na tentativa de entender essa estruturação foi analisado o número médio de ligações de hidrogênio por molécula de água e observou-se uma diminuição quando as moléculas estão confinadas. As ligações de hidrogênio também foram analisadas nas três camadas e foi verificado que nas proximidades das superfícies o número de HBs é reduzido em comparação a região central. As distribuições angulares e as distribuições do comprimento das ligações de hidrogênio também foram analisadas, observando alterações para a distância de 7Å à temperatura de 280K comparadas as demais distâncias e temperaturas estudadas. Devido ao fato do número de HBs e a configuração geométrica

dessas ligações sofrerem alterações sob confinamento, foi investigado como essas mudanças poderiam interferir nos processos difusivos das moléculas de água. Os resultados mostraram que a água confinada tende a se difundir mais rapidamente comparada ao seu estado *bulk* e que a temperatura pode influenciar no processo difusivo dessas moléculas quando confinadas (o coeficiente de difusão D aumenta conforme a temperatura do sistema aumenta).

4 CONCLUSÃO

Nesta dissertação, estudamos as propriedades da água confinada por duas paredes hidrofóbicas. O sistema foi confinado através de duas folhas de grafeno separadas por uma distância d . A distância d e a temperatura do sistema foram variadas de modo a obtermos diferentes condições termodinâmicas e graus de confinamento. Foi observado que o confinamento provoca a estruturação das moléculas de água em forma de camadas, fazendo com que o sistema apresente comportamentos diferentes dependendo do grau de confinamento. Para a menor distância estudada aqui ($d=7\text{Å}$) foi observado a formação de uma única camada, já para as distâncias intermediárias ($d=11$ e 15Å) foi observado a formação de duas camadas, as quais são chamadas de camadas laterais ou próximas as paredes confinantes. Entretanto, para as distâncias maiores (20, 25 e 30Å) foi identificado três camadas, duas laterais e uma situada na região central da geometria confinante.

Ainda sobre a formação de camadas de água confinada foi possível observar que conforme aumentamos a temperatura do sistema ocorre uma pequena diminuição nos picos de densidade. Esse fato se deve, provavelmente, ao aumento da área entre as placas possibilitando uma maior distribuição das moléculas de água. Com isso, observou-se que o número de camadas é dependente da distância entre as placas e que a estruturação de cada camada também depende da temperatura do sistema. Além disso, as moléculas de água não ocupam todo o espaço confinante. Observou-se um espaço de $2,5\text{Å}$ entre as folhas de grafeno e a primeira camada de água. Esta repulsão provavelmente é uma consequência da hidrofobicidade do sistema.

O número de moléculas de água confinadas em uma dada configuração com distância d entre as placas, apresenta uma diminuição conforme a temperatura do sistema, porém a densidade numérica da água diminui. Uma possível explicação para este comportamento está relacionado ao fato de que o aumento da temperatura favorece a quebra das HBs, como consequência o livre caminho médio de cada molécula também aumenta reduzindo a densidade numérica do sistema.

O número médio de ligações de hidrogênio $\langle n_{HB} \rangle$ também foi analisado, tanto para a água confinada como no seu estado *bulk* para fins de comparação. Observou-se que o número de HBs da água confinada é inferior ao da água *bulk* e conforme aumentamos o espaçamento entre as placas, o $\langle n_{HB} \rangle$ da água confinada tende a aproximar-se do seu estado *bulk*. As distribuições angulares e do comprimento das ligações de hidrogênio não apresentaram alterações significativas, exceto para a distância de 7Å . A distribuição angular para este sistema sob uma temperatura de 280K apresenta uma pequena variação na sua distribuição indicando que as moléculas de água encontram-se possivelmente na fase cristalina. Já a distribuição dos comprimentos das ligações de hidrogênio apresentaram um deslocamento, o que indica um aumento na distância entre os pares de átomos O-H responsáveis pela formação da HB.

O número médio de HBs por molécula de água também foi calculado para as diferentes camadas de água confinadas. Para as distâncias $d=15, 20, 25$ e 30Å (sistemas responsáveis pela formação de três camadas), o $\langle n_{HB} \rangle$ decai nas proximidades das paredes confinantes e na parte central aproxima-se da água *bulk*. Este comportamento está relacionado ao confinamento geométrico que impede a formação das HBs junto as paredes.

Outra característica importante das HBs está relacionado a função de autocorrelação. As moléculas de água altamente confinadas ($d=7\text{\AA}$) apresentaram uma forte autocorrelação revelando uma resistência a quebra das HBs. Este fato está possivelmente relacionado com a fase de cristalização da água que reduz o movimento intermolecular. Para a temperatura de 300K não foi observado nenhum comportamento anômalo, porém para a temperatura de 320K a função de autocorrelação aproxima-se da água *bulk*, o que pode estar associado ao processo de sublimação da água confinada.

O confinamento das moléculas de água pode modificar suas propriedades dinâmicas. Este fato foi investigado através do cálculo da difusão lateral da água e observou-se que a difusibilidade das moléculas aumenta sob forte confinamento. Além disso, a distância de 7\AA , novamente apresentou um comportamento distinto em relação as demais configurações. Este comportamento foi observado para as três temperaturas analisadas, apontando possíveis mudanças de fase para as temperaturas de 280, 300 e 320K, respectivamente. A difusão lateral também foi calculada para as diferentes camadas de água e seus respectivos valores não indicaram nenhuma tendência, esse fato pode estar associado ao método utilizado para a definição das camadas.

De forma geral, em todos os sistemas estudados a água confinada apresentou uma ou mais propriedades capazes de diferencia-la do seu estado *bulk* sob as mesmas condições de temperatura e pressão. Diante desse contexto, o estudo desenvolvido contribuiu para o entendimento geral das propriedades da água quando confinada em nanoescala. A partir dos dados aqui apresentados é possível concluir que há uma grande influência das paredes confinantes em relação as moléculas de água. Além disso, os resultados indicam que as moléculas de água podem mudar de estado físico quando sujeitas a forte confinamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulations of Liquids**. Oxford: Clarendon Press, 1987. 24 p.
- ALLEN, T. W.; KUYUCAK, S.; CHUNG, S. H. Ordered water inside carbon nanotube: The effect of hydrophobic and hydrophilic channel walls on the structure and diffusion of water and ions. **J. Chem. Phys.**, v. 111, p. 7985–7999, 1999.
- ANGELL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20c°. **J. Chem. Phys.**, v. 65, p. 3063, 1976.
- ARGYRIS, D.; TUMMALA, N. R.; STRIOLO, A. Molecular structure and dynamics in thin water films at the silica and graphite surfaces. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 13587, 2008.
- BONNAUD, P. A.; COASNE, B.; PELLENQ, R. J.-M. Molecular simulation of water confined in nanoporous silica. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 422, p. 284110, 2010.
- BORIN, J. R.; OLIVEIRA, A. B. D.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. Diffusion enhancement in core-softened fluid confined in nanotubes. **J. Chem. Phys.**, v. 137, p. 084504, 2012.
- BOURG, J. C.; STEEFEL, C. I. Molecular dynamics simulations of water structure and diffusion in silica nanopores. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 11556, 2012.
- CHAPLIN, M. **Anomalous Proprieties of Water** - <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>. [S.I.]: 2013, 2013.
- CICERO, 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. 1871–1878, 2008.
- CLAIRE, M.; FUNEL, B. X-ray and neutron scattering studies of the structure of water at a hydrophobic surface. **J. Chem. Phys.**, v. 104, p. 10023–10029, 1996.
- DARDEN, T.; YORK, D.; PETERSEN, L. Particle mesh ewald:an n.log(n) method for ewald sums in large systems. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 10089, 1993.
- ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. **Nature**, v. 409, p. 318, 2001.
- ESSMANN, U.; PEREIRA, L.; BERKOWITZ, M. L.; DARDEN, T.; LEE, H.; PEDERSEN, L. G. A smoth particle mesh ewald method. **J. Chem. Phys.**, v. 103, p. 8577–8593, 1995.
- FARIMARI, A. B.; ALURU, N. R. Spacial diffusion of water in carbon nanotube: From fickian to ballistic motion. **J. Phys. Chem. B**, v. 115, p. 12145–12149, 2011.
- FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D. **Princípios Físico-Químicos em farmácia**. [S.I.]: Copy-right, 2003. 150 p.

FOX, T.; KOLLMAN, P. A. Application of the resp methodology in the parametrization of organic solvents. **P. A. Phys. Chem. B**, n. 102, p. 8070–8079, 1998.

FRENKEL, D. **Understanding Molecular Simulation**. [S.I.]: Academic Press, 2002.

GALLO, P.; ROVERE, M. Structural proprieties and liquid spinodal of water confined in a hydrophobic environments. **Phys. Rev. E**, v. 76, p. 061202, 2007.

GALLO, P.; ROVERE, M.; SPOHR, E. Supercooled confined water and the mode coupling crossover temperature. **Phys. Rev. Lett.**, v. 85, p. 4317, 2000.

GAO, J.; LUEDTKE, W. D.; LANDMAN, U. Layering transitions and dynamics of confined liquids films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, n. 4, p. 705–708, 1997.

GEIM, A. K.; NOVESELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183, 2007.

GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R.; SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M. Phase separation in confined systems. **Rep. Prog. Phys.**, v. 62, p. 1573, 1999.

GIONAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P.; DEBENEDETTI, P. G. Effects of pressure on the plates behavior and estruture of water confined between nanoescale plates with hydrophobic plates. **Phys. Rev. E**, v. 113, p. 041604, 2006.

GORDILLO, M. C.; MARTÍ, J. Hydrogen bond structure of liquids water confined in nanotubes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 329, p. 341–345, 2000.

_____. Temperatures effects on the static and dynamic properties of liquid water inside nanotubes. **Phys. Rev. E**, v. 64, p. 341–345, 2001.

_____. Structure of water absorbed on a single graphene sheet. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 075432, 2008.

_____. Water on graphene surfaces. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 22, p. 284111, 2010.

GORDILLO, M. C.; NAGY, G.; MARTÍ, J. Structure of water nanoconfined between hydrophobic surfaces. **J. Chem. Phys.**, v. 123, p. 054707, 2005.

GUILLOT, B. A reappraised of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. **J. Mol. Liq.**, v. 101, p. 219–260, 2002.

GUSTEREN, W. F. V.; BERENDSEN, H. J. C. **Gronigen Molecular Simulation (GROMOS) Lybrary Manual**. Biomos, Groningen: The Netherlands, 1987. 1-221 p.

HILE, B. **Ion Channels of Excitable Membranes**. [S.I.]: University of Washington, 2001.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A**, v. 31, p. 1695–1697, 1985.

HUA, L.; ZANGI, R.; BERNE, B. J. Hydrophobic interactions and dewetting between plates with hydrophobic and hydrophilic domains. **Phys. Chem. C**, v. 113, p. 5244, 2009.

HUANG, K. **Introduction to Statistical**. [S.I.]: Physical London, 2001.

HUMMER, G.; NOWORYTA, J. C. R. J. P. Water conduction through the hydrophobic of a carbon nanotube. **Nature**, v. 414, p. 188–190, 2001.

JORGENSEN, W. L.; CHANDRASEKHAR, J.; MADURA, J. D.; IMPEY, R. W.; KLEIN, M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **J. Chem. Phys.**, v. 79, p. 926, 1983.

JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. The opls [optimized potentials for liquids simulations] potential function for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. **J. J. Am. Chem. Soc.**, n. 110, p. 1657–1666, 1988.

JU, S.; CHANG, J.; LIN, J.; LIN, Y. The effects of confinement on the behavior of water molecules between parallel plates of (001) planes. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 154707, 2005.

KARNIADAKIS, G.; BESKOK, A.; ALURU, N. **Microflows and Nanoflows Fundamentals and Simulation**. [S.I.]: Springer, 2004. 422 p.

KHOMENKO, A. V.; PRODANOV, N. V. Molecular dynamics simulations of ultrathin water film confined between flat diamond plates. **Cond. Mat. Phys.**, v. 11, p. 615, 2008.

KIPPER, A. C.; SILVA, L. B. D. Water filling of carbon nanotubes: Porosity and temperature effects. **Chem. Phys. Lett.**, v. 522, p. 84–87, 2012.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. [S.I.]: LTC, 2006. 547 p.

KOGA, K.; TANAKA, H. Phase diagramal water between hydrophobic surfaces. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 011202, 2005.

KOGA, X. C. Z. K.; TANAKA, H. Freezing of confined water: A bilayer ice phase in hydrophobic nanopores. **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, p. 5262–5265, 1997.

KRUK, M.; JARONIEC, M. A unified interpretation of high-temperature pore size expansion process in mcm-41 mesoporous silicas. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, p. 4590, 1999.

KUMAR, P.; BULDYREY, S. V.; STARR, F. W.; GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H. E. Thermodynamics, structure and dynamics of water confined between hydrophobic plates. **Phys. Rev. E**, v. 72, p. 051503, 2005.

KUMAR, P.; HAN, S.; STANLEY, H. E. Anomalies of water and hydrogen bond dynamics in hydrophobic nanoconfinement. **J. Phys.: Condens Matter**, v. 21, p. 504108, 2009.

LEEMAERTS, O.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. Water graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 235440, 2009.

LENG, Y.; CUMMINGS, P. T. Fluidity of hydration layers nanoconfined between mica surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, p. 026101, 2005.

LENNARD-JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii from the equation of state of a gas. **Proc. Royal Soc. Lond.**, n. 106, p. 463–477, 1924.

MALLANACE, F.; BROCCIO, M.; CORSARO, C.; FARAONE, A.; LIU, L.; MOU, C.-Y.; CHEN, S.-H. Dynamical properties of confined supercooled water: an nmr study. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 18, p. S2285, 2006.

MANIWA, Y.; KATAURA, H.; ABE, M.; MDAKA, A.; SUZUKI, S.; ACHIBA, Y.; KIRA, H.; MATSUDA, K.; KADOWAKI, H.; OKABE, Y. Ordered water inside carbon nanotube: Formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes. **Chem Phys Lett**, v. 401, p. 534–538, 2005.

MARK, P.; NILSSON, L. Structure and dynamics of the tip3p, spc and spc/e water models at 298k. **J. Phys. Chem. A**, v. 105, p. 9954, 2001.

MARTÍ, J.; NAGY, G.; GORDILLO, M. C.; GUÀRDIA, E. Molecular simulation of liquid water confined inside graphite channels: Thermodynamics and structural properties. **J. Chem. Phys.**, v. 124, p. 094703, 2006.

MARTÍ, J.; SALA, J.; GUÀRDIA, E. Molecular dynamics simulations of water confined in graphene nanochannels: From ambient to supercritical environments. **J. Mol. Liquids**, v. 153, p. 72–78, 2010.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. [S.l.]: Livraria da Física, 2007. 440 p.

MORISHITA, T. Anomalous diffusivity in supercooled liquid silicon under pressure. **Phys. Rev. E**, v. 72, p. 021201, 2005.

NAGY, G.; GORDILHO, M. C.; GUÀRDIA, E.; MARTÍ, J. Liquid water confined in carbon nanochannels at high temperatures. **J. Chem. Phys. B**, v. 111, p. 12524–12530, 2007.

NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. C. The electronic properties of graphene. **Rev. Mod. Phys.**, v. 81, p. 109, 2009.

NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **J. Chem. Phys.**, v. 81, p. 511–520, 1984.

NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SHEDING, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICK, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 102, p. 10451–10453, 2005.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Strain fluctuations and elastic constants. **J. Chem. Phys.**, v. 76, p. 2662, 1982.

PASCAL, A.; GODDARD, W. A.; JUNG, Y. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 108, p. 11797, 2011.

RIGO, V. A. Estudo teórico de nanofitas de grafeno dopadas com ni e mn. **Tese de doutorado, UFSM**, 2010.

RUSTAD, J. R.; FELMY, A. R.; BYLASKA, E. J. Molecular simulation of the magnetite-water interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, p. 1001–1016, 2003.

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.

SCIENTIFIC, T. **Web of Science**. jan. Acesso em 28/01/2013. Disponível em: <<http://apps.webofknowledge.com>>.

SHELL, M.; DEBENEDETTI, P. G.; PANGIOTOPOULOS, A. Z. Molecular structural order and anomalies in liquid silica. **Phys. Rev. E**, v. 66, p. 011202, 2002.

SPOEL, D. van der; LINDAHL, E.; HESS, B.; BUUREN, A. R. van; APOL, E.; MEULENNHOFF, P. J.; TIELEMAN, D. P.; SIJBERS, A. L. T. M.; FEENSTRA, K. A.; DRUNEN, R. van; BERENDSEN, H. J. C. **GROMACS User Manual version 4.5.4**. [S.l.]: www.gromacs.org, 2010.

SRIVASTAVA, R.; DOCHERTY, H.; SINGH, J. K.; CUMMINGS, P. T. Phases transitions of water in graphite and mica pores. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 12448–12457, 2011.

STANLEY, H. E. Liquid water: A very complex fluid. **Pramana**, v. 53, n. 1, p. 53, 1999.

STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C.; NOSSA, S.; NERTZ, P. A.; SCIORTINO, F.; STARR, F. W.; YAMADA, M. Statistical physical and liquid water at negative pressure. **Physical A-Statistical Mechanics and its Applications**, v. 315, p. 289, 2002.

STEINER, T. The hydrogen bond in the solid state. **Angew Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 41, p. 49–76, 2002.

TANAKA, H. Simple physical explanation of the unusual thermodynamics behavior of liquid water. **Phys. Rev. Lett.**, v. 80, p. 5750, 1998.

VEDAMUTHU, M.; SINGH, S.; ROBISON, G. W. Properties of liquids water: Origin of the density anomalies. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 2222–2230, 1994.

VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Phys. Rev.**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967.

WEINER, S. J.; KOLLMAN, P. A.; CASE, D. A.; SINGH, U. C.; GHIO, C.; ALAGOA, G.; PROFETA, S.; WEINER, P. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. **P. J. Am. Chem. Soc.**, n. 106, p. 765–784, 1984.

WILLS, R. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45°. **J. Phys. Chem.**, v. 77, p. 685, 1973.

ZANGI, R. Water confined to a geometry: a review of recent computer simulation studies. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 16, p. S5371–S5388, 2004.

ZANGI, R.; MARK, A. E. Bilayer ice and alternate liquid phase of confined water. **J. Chem. Phys.**, v. 119, p. 1694, 2003.

ZHANG, X.; WAN, S.; PU, J.; WANG, L.; LIU, X. Highly hydrophobic and adhesive performance of graphene films. **J. Materials Chem.**, v. 21, p. 12251, 2011.

ZHENG, Y.; YE, H. Water diffusion inside carbon nanotube: mutual effects of surfaces and confinement. **Phys. Chem. Phys.**, v. 14, p. 964–971, 2012.

ZIELKIEWICZ, J. Structural properties of water: Comparison of the spc, spc/e, tip4p and tip5p models. **J. Chem. Phys.**, v. 123, p. 104501, 2005.