

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

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA VISCOSIDADE DA
ÁGUA CONFINADA EM NANOTUBOS DE CARBONO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mateus Henrique Köhler

Santa Maria, RS, Brasil

2015

PPGFísica/UFSM, RS

KÖHLER, Mateus H.

Mestre

2015

ESTUDO COMPUTACIONAL DA VISCOSIDADE DA ÁGUA CONFINADA EM NANOTUBOS DE CARBONO

Mateus Henrique Köhler

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

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Köhler, Mateus Henrique
ESTUDO COMPUTACIONAL DA VISCOSIDADE DA ÁGUA CONFINADA
EM NANOTUBOS DE CARBONO / Mateus Henrique Köhler.-2015.
86 p.; 30cm

Orientador: Leandro Barros da Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2015

1. Viscosidade 2. Água 3. Nanotubo de carbono 4.
Dinâmica molecular I. Silva, Leandro Barros da II. Título.

©2015

Todos os direitos autorais reservados a Mateus Henrique Köhler. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

End. Eletr.: mateusufsm@gmail.com

**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

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA VISCOSIDADE DA ÁGUA
CONFINADA EM NANOTUBOS DE CARBONO**

elaborada por
Mateus Henrique Köhler

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

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

Marcos André Carara, Dr. (UFSM)

Pedro Paulo de Mello Venezuela, Dr. (UFF)

Santa Maria, 27 de fevereiro de 2015.

"Quando os ventos de mudança sopram, umas pessoas levantam barreiras, outras constroem moinhos de vento."

(Érico Veríssimo.)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pela incansável dedicação e entusiasmo, mesmo, e principalmente, nos momentos mais difíceis.

Agradeço especialmente à Andressa pelo apoio incondicional e pela, diga-se de passagem, enorme paciência e ternura.

Agradeço à Paula, ao Eduardo, ao Guilherme, à Larissa e a todos os colegas e amigos que disponibilizaram seu tempo para discutir os mais variados assuntos.

Agradeço ao Leandro pela orientação e amizade, apesar da insistência em torcer pelo time errado.

Também agradeço ao Piquini e ao Rogério pelas lições de física e de vida.

Por fim, gostaria de agradecer ao PPG-Física, à CAPES e particularmente à UFSM pelo suporte técnico e financeiro.

RESUMO

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

ESTUDO COMPUTACIONAL DA VISCOSIDADE DA ÁGUA CONFINADA EM NANOTUBOS DE CARBONO

AUTOR: MATEUS HENRIQUE KÖHLER

ORIENTADOR: LEANDRO BARROS DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 27 de fevereiro de 2015.

Quando confinada em escala nanométrica, a água apresenta grande variação em suas propriedades dinâmicas. Neste trabalho, realizamos simulações de dinâmica molecular para determinar a relação do coeficiente de difusão e da viscosidade da água confinada em nanotubos de carbono com diferentes diâmetros. Encontramos que ambas as propriedades são afetadas pelo confinamento. Enquanto a difusão apresenta crescimento não monotônico com o diâmetro, a viscosidade varia com a sua raiz quinta. Além disso, a viscosidade da água confinada é uma ordem de grandeza menor que a da água *bulk*. Variando a densidade da água dentro do poro, observamos que a viscosidade é profundamente afetada, chegando a valores 300% maiores ao aumentarmos a densidade em 40%. Além disso, testamos o impacto da seleção do termostato na determinação da viscosidade, chegando à conclusão de que o termostato de Langevin apresenta valores maiores tanto para a água confinada quanto para o *bulk*.

Palavras-chave: Água. Viscosidade. Dinâmica Molecular. Nanotubos de Carbono.

ABSTRACT

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

COMPUTATIONAL STUDY OF THE VISCOSITY OF WATER CONFINED IN CARBON NANOTUBES

AUTOR: MATEUS HENRIQUE KÖHLER

ORIENTADOR: LEANDRO BARROS DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 27 de fevereiro de 2015.

When confined in nanometer scale, water presents great variation in their dynamic properties. Here, we carried out molecular dynamics simulations to determine the ratio of the diffusion coefficient and viscosity variation of water confined in carbon nanotubes with different diameters. We have found that both properties are affected by confinement. While the diffusion has not monotonic growth with the diameter, the viscosity varies with its fifth root. Furthermore, the viscosity of the contained water is an order of magnitude lower than that of bulk water. By varying the density of water within the pore, we observed that the viscosity is deeply affected, reaching values 300% higher when density is increased by 40%. In addition, we tested the impact of the thermostat selection on viscosity's determination, concluding that the thermostat Langevin has higher values for both the contained water and to the bulk.

Keywords: Water. Shear Viscosity. Molecular Dynamics. Carbon Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação de uma ligação de hidrogênio entre moléculas de água a 4 °C.	14
Figura 1.2 – Podemos observar a imagem de uma microscopia por transmissão de elétrons de A) um NTC vazio com diâmetro de 29 Å e B) moléculas de água entrando no nanotubo. Retirado de Naguib et al. (2004).	16
Figura 1.3 – Comparação entre coeficientes de difusão da água confinada em NTCs para alguns trabalhos encontrados na literatura. A linha tracejada representa a média entre os valores de D da água <i>bulk</i> determinados durante as simulações.	18
Figura 1.4 – Efeito do diâmetro do NTC sobre a viscosidade (quadrado). Retirado de Chen et al. (2008).	20
Figura 1.5 – Variação da viscosidade (quadrados vermelhos) com o diâmetro do NCT. Retirado de Thomas e McGaughey (2008).	20
Figura 1.6 – Variação da viscosidade com o diâmetro do NTC. Retirado de Babu e Sathian (2011).	21
Figura 1.7 – Efeito da temperatura na viscosidade da água para diferentes tamanhos de NTCs a um fluxo de 100 m/s. Retirado de Xu et al. (2012).	22
Figura 1.8 – Podemos ver em A) um esquema do aparato experimental e em B) os resultados para a viscosidade em função da temperatura e para diferentes tamanhos de poro. Retirado de Xu et al. (2012).	23
Figura 2.1 – Representação de um ponto $P(q, p)$ no espaço de fase e uma de suas possíveis trajetórias.	28
Figura 2.2 – Exemplo de um deslocamento no potencial de Lennard-Jones dado pela equação 2.33, evitando assim, problemas de descontinuidade.	35
Figura 2.3 – Representação da aplicação de condições periódicas de contorno e da convenção da mínima imagem, onde a separação entre as partículas 1 e 2 é dada pela menor das duas distâncias mostradas. Adaptada de Gould e Tobochnik (1996).	37
Figura 2.4 – Esquema demonstrando o funcionamento do algoritmo de Verlet. Adaptado de Allen e Tildesley (1989).	41
Figura 2.5 – Deslocamento laminar de um fluido entre duas placas. A fricção entre o fluido e as fronteiras devido a uma força F leva a um gradiente da velocidade em relação à direção z . Quando a tensão F/A é diretamente proporcional à deformação dv/dz (perfil linear da velocidade), dizemos que o fluido é newtoniano.	48
Figura 3.1 – Viscosidade da água ao longo das simulações com diferentes modelos, com a temperatura mantida em 300 K. A linha tracejada representa o valor experimental de 0,892 mPa·s (HARRIS; WOOLF, 2004).	56
Figura 3.2 – Variação da viscosidade para diferentes quantidades de moléculas de água dentro da célula primitiva de simulação, a 300 K. As linhas tracejadas em preto, vermelho e azul representam as médias entre os valores para cada modelo, enquanto a linha em turquesa representa o valor experimental para a viscosidade da água (HARRIS;	

	WOOLF, 2004).	57
Figura 3.3 –	Podemos observar em A) uma vista frontal da configuração no equilíbrio das moléculas de água confinadas em um NTC (6,6) com 8,14 Å de diâmetro e em B) uma vista lateral da estrutura unidimensional formada pelas moléculas de água, onde as linhas pontilhadas representam as HBs. Utilizamos, nesta simulação, o modelo de água TIP4P/2005.	59
Figura 3.4 –	Visão frontal (plano radial) das configurações de equilíbrio da água confinada em NTCs com diferentes diâmetros.	60
Figura 3.5 –	Variação do coeficiente de difusão da água confinada em relação ao diâmetro do NTC para o modelo TIP4P/2005. A linha pontilhada é apenas uma interpolação entre os pontos. Já a linha tracejada representa o valor de D para a água <i>bulk</i>	61
Figura 3.6 –	Viscosidade da água em relação ao diâmetro do NTC. Utilizamos o modelo TIP4P/2005 e a temperatura foi mantida a 300 K. No gráfico maior, os losangos representam a componente axial média do tensor de viscosidade e a linha pontilhada é uma curva de ajuste entre os pontos. No gráfico menor, com as mesmas unidades do gráfico maior, podemos ver uma comparação entre as médias das componentes axial (losangos) e radial (triângulos) do tensor de viscosidade. Entre parênteses estão as quiralidades de cada NTC.	64
Figura 3.7 –	Viscosidade da água confinada em relação ao diâmetro do NTC para diferentes densidades. As linhas pontilhadas são curvas de ajuste entre os pontos.	67
Figura 3.8 –	Variação da viscosidade com a densidade da água confinada. Neste caso, utilizamos a densidade efetiva de moléculas de água dentro do NTC, obtida através do quociente entre a massa da água dentro do NTC e o volume efetivo (equação 3.1). A região em cinza no gráfico corresponde à densidades maiores que para a água <i>bulk</i> . As linhas pontilhadas servem apenas como guias aos olhos.	68
Figura 3.9 –	Impacto da escolha do termostato na viscosidade da água confinada em NTCs. As linhas pontilhadas representam o melhor ajuste possível entre os pontos. No quadro menor, ainda podemos observar a variação na viscosidade da água <i>bulk</i> ao utilizarmos os termostatos de Nosé-Hoover, Berendsen e Langevin. A linha tracejada é o valor experimental para a viscosidade da água.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Parâmetros dos campos de força de água utilizados neste trabalho. A distância entre os sítios do oxigênio e do hidrogênio é r_{OH} . O ângulo formado entre hidrogênio, oxigênio e outro átomo de hidrogênio é dado por θ_{HOH} . O sítio de Lennard-Jones é localizado sobre o átomo de oxigênio com parâmetros σ e ε . As cargas do oxigênio e hidrogênio são q_O e q_H , respectivamente. Os modelos TIP4P posicionam uma carga negativa em um ponto M a uma distância d_{OM} do oxigênio ao longo do bissetor H-O-H.	53
Tabela 3.2 – Coeficiente de difusão e densidade para diferentes modelos de água.	54
Tabela 3.3 – Número de moléculas de H_2O dentro de cada NTC com diferentes tamanhos. Os dados da tabela foram retirados do trabalho de Ye et al. (2011).	58
Tabela 3.4 – Comparação entre os valores encontrados na literatura para a viscosidade da água confinada em NTCs (10,10) e (20,20).	66
Tabela 3.5 – Volume efetivo e respectiva densidade da água para cada NTC. ...	67
Tabela 3.6 – Viscosidades e densidades efetivas da água confinada em NTCs encontradas na literatura. Nem todos os trabalhos apresentam resultados suficientes para o cálculo de ρ_{ef} , assim sendo, os dados mostrados nesta tabela são apenas estimativas com base nas informações disponibilizadas pelos autores.	69

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Propriedades estruturais e dinâmicas da água	12
1.1.1 Impacto das ligações de hidrogênio sobre as propriedades da água	13
1.2 Confinamento da água em escala nanométrica	15
1.2.1 Difusão da água confinada em nanotubos de carbono	18
1.2.2 Viscosidade da água confinada em nanotubos de carbono	19
2 METODOLOGIA	24
2.1 Dinâmica molecular	24
2.1.1 Dinâmica de um sistema de partículas	25
2.1.2 Espaço de fase	28
2.1.3 Medidas e ensembles	29
2.1.4 Potencial de interação	32
2.1.4.1 Potencial ligado	32
2.1.4.2 Potencial não ligado	33
2.1.5 Condições periódicas de contorno	35
2.1.6 Interações de longo alcance	37
2.1.6.1 Somatório de Ewald	38
2.1.6.2 Particle-particle particle-mesh	39
2.1.7 Movimento das partículas	39
2.1.7.1 Algoritmo de Verlet	40
2.1.8 Método dos vínculos	42
2.2 Coeficientes de transporte	43
2.2.1 Difusão	44
2.2.2 Viscosidade	47
2.2.3 Determinação da viscosidade em uma simulação	48
2.2.3.1 Dinâmica molecular fora do equilíbrio	49
2.2.3.2 Dinâmica molecular no equilíbrio	49
2.3 Código computacional e parâmetros de simulação	51
3 RESULTADOS	52
3.1 Modelos de água	52
3.2 Determinação do coeficiente de difusão e densidade da água	53
3.3 Determinação do coeficiente de viscosidade da água	55
3.4 Água confinada em nanotubos de carbono	57
3.4.1 Propriedades estruturais	58
3.4.2 Determinação do coeficiente de difusão da água confinada	61
3.4.3 Determinação da viscosidade da água confinada	63
3.4.4 Impacto da densidade na viscosidade da água confinada	66
3.4.5 Influência da escolha do termostato	70
4 CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Relatório do Desenvolvimento Humano 2006 da ONU (Organização das Nações Unidas) aproximadamente 1% de toda a água do planeta encontra-se disponível para o consumo humano (WATKINS; JOHANSSON, 2006). Ainda, segundo o mesmo levantamento, a cada quatro seres humanos, um não tem acesso à água potável. Entretanto, a água é um recurso natural fundamental para o homem, constituindo um fator decisivo e condicionador do desenvolvimento econômico e social. O acesso à água é essencial para a concretização do “potencial humano” (entendido pela ONU como aquilo que as “pessoas podem fazer e naquilo em que podem tornar-se – as suas capacidades – e com a liberdade de que dispõem para exercer escolhas reais nas suas vidas”), vetor fundamental da liberdade e do desenvolvimento humano (BRANCO, 2007).

Portanto, um dos desafios atuais da ciência reside na investigação das propriedades da água, encontrando meios eficientes para tratamento e armazenamento. Possibilitando, desta forma, o acesso à água potável para todas as esferas da sociedade.

Como se não bastasse o interesse óbvio pela água como fonte de recursos que possibilitam a vida humana, ainda existem características físicas, químicas e biológicas que tornam a água uma substância única e, conseqüentemente, muito estudada no meio científico.

Embora muitas vezes entendida como uma substância ordinária, a água apresenta propriedades únicas (BROVCHENKO; OLEINIKOVA, 2008). A princípio, parece ser uma simples molécula formada a partir de ligações covalentes entre dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio (H_2O) e, de fato, poucas moléculas são menores que a água. Seu tamanho, porém, em nada tem a ver com a complexidade de suas propriedades, e essas propriedades parecem encaixar perfeitamente com as necessidades da vida orgânica (baseada em carbono) como nenhuma outra molécula.

Organismos em geral são constituídos, em sua maioria, de água na fase líquida que, por sua vez, realiza inúmeras funções e não pode ser considerada como um simples diluente inerte. Na verdade, mesmo depois de muitos anos de pesquisas, algumas propriedades da água ainda são intrigantes. Mas o fato é que a vida como a conhecemos depende das propriedades anômalas da água. Em particular, o elevado calor específico e a grande proporção de água em cada organismo contribuem para a regulação térmica e previne contra flutuações locais de temperatura (EISENBERG; KAUZMANN, 2005). O alto calor latente de evaporação fornece resistência à desidratação e um considerável resfriamento através da evaporação do suor, por

exemplo.

A água é um excelente solvente devido a sua polaridade, grande constante dielétrica e tamanho reduzido, particularmente para compostos iônicos e sais (SMITH, 2006). De fato, suas propriedades de solvatação são tão impressionantes que se torna difícil obter água realmente pura (H_2O). Moléculas de água ionizam-se e permitem a troca de prótons entre si, contribuindo assim para a riqueza de possibilidades de interações iônicas em sistemas biológicos (GEISSLER et al., 2001; BAKKER; NIENHUYNS, 2002). As propriedades únicas de hidratação da água quando em contato com macromoléculas biológicas (particularmente proteínas e ácidos nucleicos) determinam o arranjo tridimensional de tais estruturas, e conseqüentemente suas funções, em solução (BELLISSENT-FUNEL, 2000).

1.1 Propriedades estruturais e dinâmicas da água

Moléculas de água apresentam uma estrutura angular tipo v , com fórmula molecular H_2O e um diâmetro molecular da ordem de 2,75 Å (ZHANG; XU, 1995). No estado líquido, devido a processos de protonação/deprotonação, os átomos de hidrogênio alternam-se entre as moléculas de água constantemente (CERIOTTI et al., 2013). Contudo, mesmo quando esse processo de transferência de prótons é menor (pH 7), o tempo médio em que uma molécula de água existe até perder um próton, é de cerca de um milissegundo (CHAPLIN, 2001). No entanto, como esse período é muito maior que as escalas de tempo encontradas em estudos de ligações de hidrogênio e propriedades de hidratação, a água é usualmente tratada como uma estrutura permanente (H_2O).

Eventualmente as moléculas de água são descritas na literatura como tendo quatro pares de elétrons híbridos sp^3 , arranjados aproximadamente em tetraedros. Desses pares, dois são associados aos átomos de hidrogênio deixando os dois restantes como pares não-ligados (KUMAR et al., 2014). Cálculos *ab initio* em moléculas isoladas, entretanto, não confirmam a presença de densidades eletrônicas direcionais onde esses pares não-ligados são esperados (NING et al., 2008). Na verdade, a carga negativa está concentrada mais sobre o centro do átomo de oxigênio do que a carga positiva sobre o centro dos átomos de hidrogênio (GUO et al., 2002; LANGE et al., 2010).

1.1.1 Impacto das ligações de hidrogênio sobre as propriedades da água

Uma ligação de hidrogênio (HB, do inglês *Hydrogen Bond*) é uma interação atrativa entre um par de átomos eletronegativos envolvendo um hidrogênio localizado entre eles. Ligações de hidrogênio são as grandes responsáveis pelas propriedades anômalas da água. Elas ocorrem tipicamente quando átomos de hidrogênio (cargas parciais positivas) encontram-se entre átomos de oxigênio e/ou nitrogênio (cargas parciais negativas). Mas também podemos encontrar HBs em outras situações como, por exemplo, entre átomos de fluor em HF_2^- e entre moléculas de água e iodetos menores como F^- , Cl^- e Br^- (MAYANOVIC et al., 2001; COLLINS; NEILSON; ENDERBY, 2007).

As intrigantes propriedades da água são consequências da versatilidade de uma simples molécula de H_2O , que pode formar duas ligações de hidrogênio como doador de prótons e mais duas ligações de hidrogênio como receptor de prótons. Esta característica é responsável pelo elevado ponto de ebulição, que é 160 °C maior que para o H_2S , uma molécula com estrutura semelhante à água (BUCKINGHAM; BENE; MCDOWELLA, 2008).

São muitos os trabalhos tentando entender as propriedades anômalas da água, como sua contração ao elevarmos a temperatura de 0 a 4 °C para H_2O e a 11 °C para o isótopo D_2O (FINE; MILLERO, 1973). Esse comportamento anormal deve-se à competição entre a preferência da molécula de água em formar quatro ligações de hidrogênio *versus* a necessidade de um empacotamento eficiente em fases condensadas. A competição é aliviada pela flexibilidade introduzida no ponto de fusão e o posterior aquecimento, levando à contração anômala (BUCKINGHAM; BENE; MCDOWELLA, 2008).

Na água o átomo de hidrogênio é ligado covalentemente ao oxigênio (entalpia de ligação de aproximadamente 492,2 kJ·mol⁻¹) mas apresenta uma atração adicional (cerca de 23,3 kJ·mol⁻¹) pelo átomo de oxigênio de uma molécula de água vizinha (MAKSYUTENKO; RIZZO; BOYARKIN, 2006). Essa atração possui energia cinco vezes maior que a flutuação térmica média devido à colisões a 25 °C (MULLER, 1988) e é maior que qualquer interação de Van der Waals presentes na água (HENRY, 2002).

As ligações de hidrogênio fazem com que, em média, as moléculas de água fiquem 15% mais perto do que se a água fosse um fluido simples regido apenas por dispersões de Van der Waals (CHAPLIN, 2001). Além disso, HBs são parte (90%) eletrostáticas e parte (10%) covalentes (ISAACS et al., 2000).

A água apresenta desde HBs curtas, fortes e retas até HBs longas, fracas e curvadas. Ligações de hidrogênio curtas são fortemente correlacionadas tornando-as retas (HAKALA et al., 2006). Estudos de blindagem magnética de prótons fornecem os parâmetros mostrados na figura 1.1 para a água a 4 °C (MODIG; PFROM-

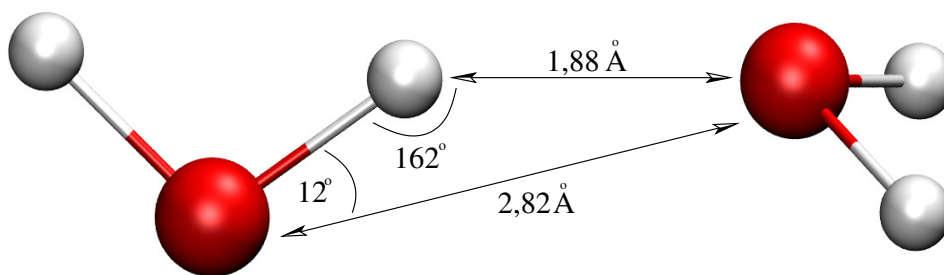


Figura 1.1: Representação de uma ligação de hidrogênio entre moléculas de água a 4 °C.

MER; HALLE, 2003).

O comprimento de uma ligação de hidrogênio na água varia com a temperatura e a pressão. Essa dependência pode ser observada na variação de volume do gelo Ih, estrutura hexagonal do gelo (DOUGHERTY, 1998). Como a magnitude de uma ligação de hidrogênio depende quase linearmente do comprimento da ligação, ela também depende da temperatura e da pressão.

No estado líquido, a água contém mais HBs do que qualquer outro solvente. Tais ligações podem rearranjar-se rapidamente em resposta à mudanças de condições ambientais (e.g., solutos). A distribuição de HBs na água (e no gelo Ih) é aleatória, ou seja, para qualquer molécula de água a probabilidade é a mesma (50%) de que as quatro ligações de hidrogênio (duas como doador e duas como receptor) estejam localizadas em qualquer um dos quatro sítios ao redor do oxigênio. Moléculas de água com quatro ligações de hidrogênio tendem a juntar-se formando aglomerados, por razões energéticas e estatísticas (STANLEY; TEIXEIRA, 1980). Cadeias de HBs (O-H...O-H...O) são cooperativas e a quebra da primeira ligação apresenta maior custo energético, depois a próxima é enfraquecida e assim por diante (DANNENBERG, 2002). Tal cooperatividade é uma propriedade fundamental da água líquida onde HBs são até 250% mais intensas do que HBs de dímeros de H_2O (LUCK, 1998).

Na maioria dos líquidos o coeficiente de difusão (D) aumenta conforme a densidade diminui. Porém, à baixas temperaturas, a difusão das moléculas de água aumenta com a densidade (ANGELL; FINCH; BACH, 1976; SPEEDY; ANGELL, 1976). Isso só acontece porque com o aumento da densidade, mesmo com um nível maior de estruturação, mais HBs são compartilhadas e, conseqüentemente, enfraquecidas, levando a uma maior mobilidade das moléculas. As HBs compartilhadas podem, ainda, ser quebradas e, através de pequenas rotações, novas ligações podem ser formadas pelas moléculas de água, possibilitando difusão translacional (STANLEY et

al., 2002). Além disso, D apresenta dependência não linear com a pressão, com uma mudança de comportamento a 41 °C (MALLAMACE; CORSARO; STANLEY, 2012). Errington e Debenedetti (2001) mostraram que existe uma relação entre as anomalias na difusão da água e as anomalias no grau de ordenamento, consequência direta do número e magnitude das ligações de hidrogênio.

O coeficiente de viscosidade (η) da água também apresenta grande dependência com a variação da temperatura (HESS, 2002; RAABE; SADUS, 2012). Assim como para a difusão, η apresenta comportamento não linear em relação à pressão (GONZALEZ; ABASCAL, 2010).

Em geral, têm-se observado anomalias nos coeficientes de transporte da água e, invariavelmente, este comportamento está ligado aos efeitos das HBs na estrutura e dinâmica da água. Mesmo se tratando de uma substância extremamente conhecida, não raramente encontramos trabalhos sendo publicados sobre o tema.

Por outro lado, especialmente na última década, as propriedades da água confinada em sistemas nanométricos, principalmente nanotubos de carbono (NTC), têm atraído o interesse da comunidade científica. Tal confinamento têm aplicações em sistemas biológicos (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; HEER, 2002), em sensores (MAO; RUTLEDGE; HATTON, 2014), na dessalinização e tratamento da água (LEE et al., 2010; YANG et al., 2013; CAMILLI et al., 2014), no armazenamento e conservação de energia (PARK; JUNG, 2014), na fabricação de células combustíveis (ZHAO et al., 2008; YUAN; ZHAO, 2009) e na entrega de fármacos (SHAREI et al., 2012). As propriedades de transporte têm papel fundamental em todos estes processos. Dessa forma, existem muitos trabalhos tentando entender o que acontece com essas propriedades quando a água é confinada.

1.2 Confinamento da água em escala nanométrica

Se as propriedades da água *bulk* já chamam a atenção dos pesquisadores por apresentarem características anômalas, o seu confinamento em cavidades nanométricas é ainda mais promissor. Quando ocorre tal confinamento, muitas propriedades da água sofrem severas alterações levando a um comportamento ainda mais dramático. Como não poderia deixar de acontecer, a comunidade científica têm cada vez mais voltado a atenção para esse tipo de sistema. Muitos são os trabalhos relatando diversas anomalias estruturais e dinâmicas da água dentro de nanoporos e nanocanais.

Dentre os materiais utilizados no confinamento de água, os nanotubos de carbono se destacam pelas suas propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas (CHAR-

LIER; BLASE; ROCHE, 2007). Na verdade, por se tratar de um material hidrofóbico, não é intuitivo imaginar o preenchimento espontâneo de um NTC com água.

Hummer, Rasaiah e Noworyta (2001) utilizaram simulações de dinâmica molecular (DM) para observar moléculas de água entrando em um NTC com 8,1 Å de diâmetro e 13 Å de comprimento. Surpreendentemente, eles encontraram que a água preenche a cavidade vazia do nanotubo em apenas algumas dezenas de picossegundos e a cavidade permanece preenchida por toda a simulação (66 ns). Mais importante, as moléculas de água confinadas nesse estreito canal assumem uma configuração unidimensional chamada *single-file*, jamais vista na água *bulk*. Muitos trabalhos experimentais também fornecem evidências do preenchimento de NTCs com água (KOLESNIKOV et al., 2004; NAGUIB et al., 2004; MANIWA et al., 2007). A figura 1.2 mostra água adentrando a cavidade de um nanotubo de carbono inicialmente vazio.

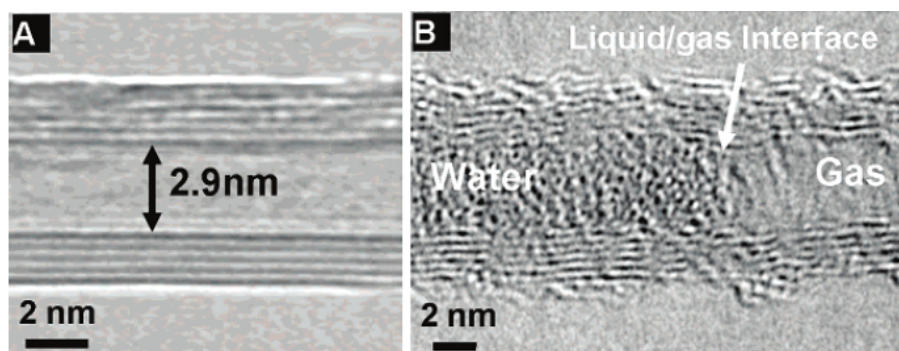


Figura 1.2: Podemos observar a imagem de uma microscopia por transmissão de elétrons de A) um NTC vazio com diâmetro de 29 Å e B) moléculas de água entrando no nanotubo. Retirado de Naguib et al. (2004).

Uma análise posterior do trabalho de Hummer, Rasaiah e Noworyta (2001) mostra que as moléculas de água dentro do nanotubo estão em equilíbrio termodinâmico. Esta observação ilustra um dos mais importantes e contraintuitivos fenômenos associados à sistemas nanofluídicos: confinamento na escala nano leva a um estreitamento na distribuição de energia de interação, o que diminui o potencial químico (NOY et al., 2007). Em outras palavras, o confinamento de um líquido em nanotubos realmente diminui sua energia livre. Outras simulações do mesmo grupo de pesquisadores mostra que o preenchimento é muito sensível aos parâmetros de interação água-nanotubo (WAGHE; RASAIHAH; HUMMER, 2002). Uma redução de 40% no potencial de interação água-nanotubo faz com que a água não entre no nanotubo, enquanto que uma redução de 25% resulta em uma flutuação entre estados preenchidos e vazios (estados bi-estáveis). Esta transição abrupta entre os dois estados também é observada em outros nanoporos hidrofóbicos (BECKSTEIN; SANSOM, 2002; ALLEN; HANSEN; MELCHIONNA, 2003).

Majumder et al. (2005) observaram que poros em membranas de NTCs com

7 nm de diâmetro apresentam taxas de fluxo de água até cinco ordens de magnitude maiores do que as previstas para fluxos newtonianos pela equação de Hagen-Poiseuille. Já Holt et al. (2006) mediram fluxos para nanotubos de 1.6 nm de diâmetro que excedem em mais de três ordens de magnitude os valores calculados pela hidrodinâmica contínua. Recentemente, entretanto, simulações de dinâmica molecular com nanotubos de comprimento da ordem de micrometros constataram que essas altas taxas de fluxo não podem ser atribuídas somente à interação da água com o nanotubo pristina (WALTHER et al., 2013).

Joseph e Aluru (2008), através de simulações de DM, mostraram que, quando encerrada em um canal hidrofóbico, a água apresenta regiões de depleção onde a concentração de moléculas é menor que 5% em relação à água *bulk*. A redução de HBs nessas regiões juntamente com uma combinação de características como estrutura hexagonal, distâncias interatômicas de 1,42 Å e orientação das moléculas de água com ligações O-H livres apontando para a parede do nanotubo contribuem para o grande fluxo registrado no interior de NTCs.

Pascal, Goddard e Jung (2011) estudaram efeitos de confinamento na água dentro de NTCs com diâmetros de 8 a 27 Å. Observando não somente a entalpia no confinamento, mas também a entropia e efeitos estruturais, eles verificaram que a interação da água com as paredes do NTC resulta em uma energia livre favorável.

Alexiadis e Kassinos (2008) mostraram que a densidade da água confinada em NTCs depende diretamente do diâmetro do nanotubo. A densidade da água, neste caso, é menor que a da água *bulk* e cresce com o diâmetro do nanotubo (SILVA, 2014). Para um nanotubo *zig-zag* (6,6), por exemplo, a densidade é até 80% menor que na água *bulk*.

Como podemos perceber, a água apresenta propriedades amplamente modificadas quando confinada em NTCs com diâmetros reduzidos. Essas modificações podem ser de grande interesse em diversas aplicações tecnológicas e industriais (NOY et al., 2007; MAO; RUTLEDGE; HATTON, 2014). Particularmente, as propriedades de transporte desempenham papel fundamental na dinâmica do sistema e por isso devem ser largamente investigadas. Em especial, os coeficientes de difusão e viscosidade apresentam anomalias consideráveis quando a água encontra-se no interior de nanotubos estreitos (BABU; SATHIAN, 2011; SILVA, 2014). Apresentamos a seguir, um apanhado geral sobre o que têm sido publicado em periódicos científicos a respeito das propriedades de transporte da água confinada em NTCs.

1.2.1 Difusão da água confinada em nanotubos de carbono

O confinamento em NTCs pode levar à alterações significativas no comportamento difusivo da água. Particularmente, o coeficiente de difusão da água é conhecido por ser diretamente afetado pelo tamanho do nanotubo.

Farimani e Aluru (2011) estudaram a difusão da água confinada em NTCs em simulações de dinâmica molecular. Eles observaram uma difusão mais acentuada para as moléculas de água próximas às paredes do canal, consequência de um decréscimo no número médio de HBs nessas regiões. No trabalho, também podemos observar que D varia não monotonicamente com o diâmetro do nanotubo, como podemos ver na figura 1.3.

Ye et al. (2011) encontraram resultados semelhantes para o coeficiente de difusão da água dentro de nanotubos de 8 a 54 Å de diâmetro. Porém, com um modelo diferente de água, eles observaram que, para nanotubos com diâmetros maiores que 15 Å, há uma convergência monotônica para o valor de D da água *bulk*.

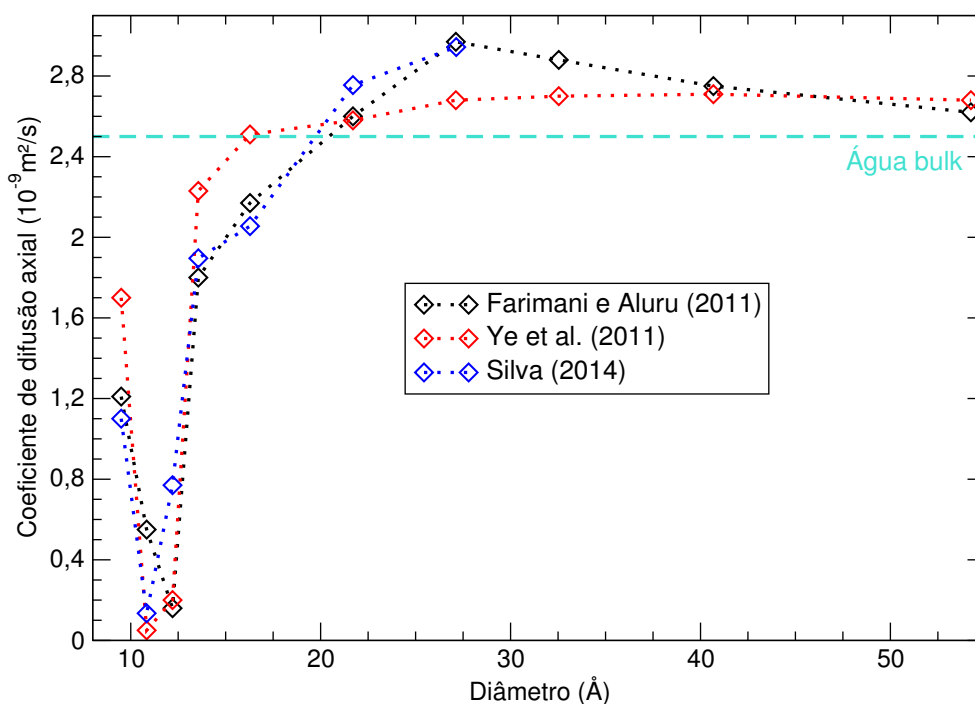


Figura 1.3: Comparação entre coeficientes de difusão da água confinada em NTCs para alguns trabalhos encontrados na literatura. A linha tracejada representa a média entre os valores de D da água *bulk* determinados durante as simulações.

Utilizando um modelo *coarse-graining* para a água e tratando o canal confinante com um modelo de esferas rígidas, Bordin et al. (2012) encontraram dois tipos distintos de comportamento para o coeficiente de difusão: para nanotubos maiores, D aumenta à medida que o raio aumenta e, para nanotubos mais estreitos, D aumenta conforme o raio diminui.

Silva (2014) investigou, recentemente, a influência das HBs no comportamento

difusivo da água dentro de NTCs. Ele observou que a energia por HB diminui abruptamente quando a água passa de uma estrutura praticamente unidimensional (*single-file*), em nanotubos com diâmetros menores que 10 Å, para uma estrutura mais próxima ao *bulk*, em nanotubos maiores. A difusão é diretamente impactada por esse fenômeno apresentando descontinuidade em nanotubos mais estreitos. Já para nanotubos com diâmetros maiores que 13 Å, D cresce monotonicamente, como mostrado na figura 1.3.

Em geral, os trabalhos concordam qualitativa e quantitativamente quanto ao comportamento anômalo da difusão da água em nanotubos com diâmetros menores. Porém, como veremos na próxima seção, o comportamento da viscosidade da água confinada nesse tipo de sistema não apresenta tamanha concordância.

1.2.2 Viscosidade da água confinada em nanotubos de carbono

Assim como para a difusão, a água confinada em superfícies hidrofóbicas apresenta coeficientes de viscosidade anômalos. Em alguns casos, há uma grande dependência com o tamanho do sistema. Para o caso do confinamento em NTCs, muitos trabalhos mostram que quando diminuimos o diâmetro do tubo, η também diminui. O problema é que eventualmente esses trabalhos discordam quanto à ordem de grandeza da viscosidade.

Han et al. (2008) mostraram que a viscosidade de um líquido confinado em nanoporos depende do tamanho do poro e da magnitude do fluxo à que esse líquido é submetido, e é até duas ordens de grandeza menor que a viscosidade do estado *bulk*.

Chen et al. (2008) observaram, através de simulações NEMD (do inglês, *Non-equilibrium Molecular Dynamics*), que a viscosidade da água confinada em NTCs diminui rapidamente não somente quando o raio do tubo é reduzido mas também quando a taxa do fluxo é mantida elevada (figura 1.4). Particularmente para um NTC (10,10), eles encontraram $\eta \approx 8,5 \times 10^{-8}$ Pa.s.

Liu et al. (2005) realizaram simulações de DM para estudar os efeitos do diâmetro do nanotubo, densidade e temperatura da água na distribuição molecular e nas propriedades de transporte da água confinada em NTCs. Através das equações de Green-Kubo eles encontraram que a viscosidade da água confinada é maior que a viscosidade da água *bulk* e aumenta rapidamente conforme o diâmetro do NTC diminui.

Este resultado vai na contramão do encontrado por Thomas e McGaughey (2008). Eles estudaram o fluxo da água em NTCs devido a uma diferença de pressão

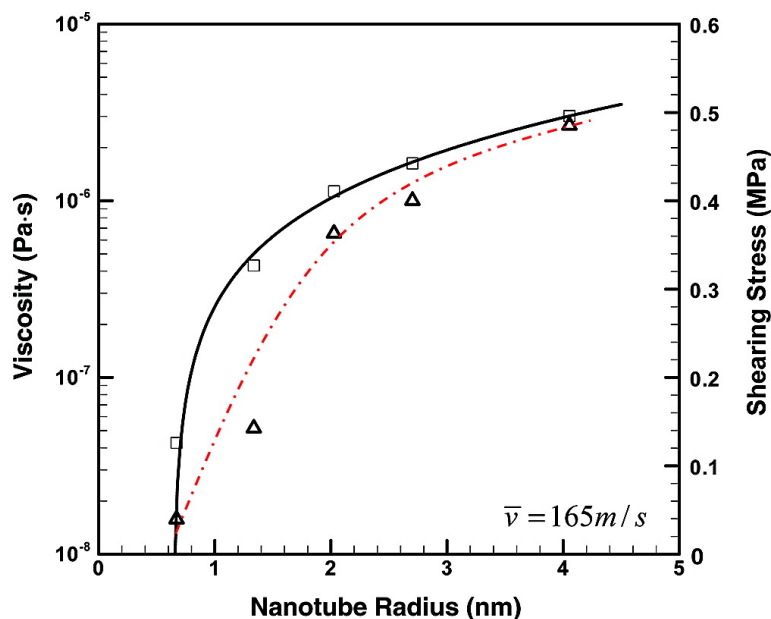


Figura 1.4: Efeito do diâmetro do NTC sobre a viscosidade (quadrado). Retirado de Chen et al. (2008).

induzida nas bordas do nanotubo e encontraram que a viscosidade é menor que na água *bulk* e diminui conforme o diâmetro do NTC diminui, como pode ser visto na figura 1.5. Esta discrepância talvez venha do fato de que Liu tenha realizado simulações com a densidade da água constante, uma densidade muito maior do que a obtida quando as moléculas de água estão livres para entrar no nanotubo através de um banho externo (YE et al., 2011; SILVA, 2014; THOMAS; MCGAUGHEY, 2008; BABU; SATHIAN, 2011). Como resultado, a mobilidade das moléculas de água no NCT do primeiro caso é reduzida.

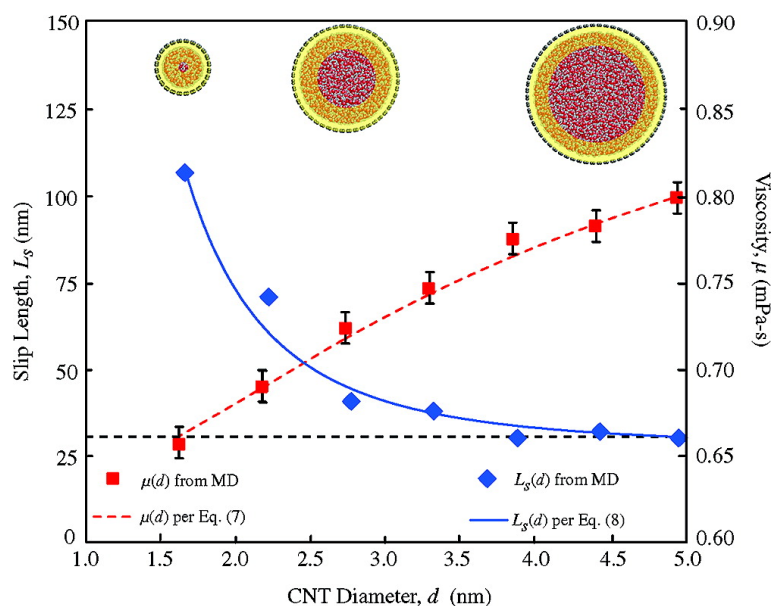


Figura 1.5: Variação da viscosidade (quadrados vermelhos) com o diâmetro do NCT. Retirado de Thomas e McGaughey (2008).

Ao calcular a viscosidade da água confinada, tanto Liu et al. (2005) quanto Thomas e McGaughey (2008) consideraram um regime de resposta linear do fluido. Um possível comportamento não linear poderia ser contornado utilizando-se uma fórmula semi-empírica baseada na teoria de Eyring para taxas de reação. Zhang et al. (2011) aplicaram esta técnica para mostrar que a viscosidade da água confinada em NTCs muito estreitos (com diâmetros menores que 15 Å) aumenta de forma não monotônica conforme o raio do nanotubo aumenta. Já para NTCs com mais de 15 Å de diâmetro, eles observaram um aumento monotônico da viscosidade com o raio do nanotubo. Além disso, o número de ligações de hidrogênio também segue esta tendência, a não ser para os nanotubos (8,8) e (9,9) onde as moléculas de água exibem uma configuração bem estruturada e o número de ligações de hidrogênio aumenta abruptamente.

Babu e Sathian (2011) realizaram simulações de DM com uma metodologia baseada na teoria de Eyring para estudar o efeito da curvatura dos nanotubos de carbono na viscosidade da água confinada. Foram utilizados nanotubos com diâmetros de 8.14 a 54.2 Å. Mesmo utilizando uma metodologia muito similar a do grupo de Zhang et al. (2011), eles obtiveram resultados diferentes. Para NTCs com diâmetros menores que 35 Å, segundo os autores, a fraca interação água-carbono e a estrutura altamente organizada parecem influenciar o comportamento da água levando a um crescimento monotônico da viscosidade em função do raio do nanotubo, como pode ser visto na figura 1.6.

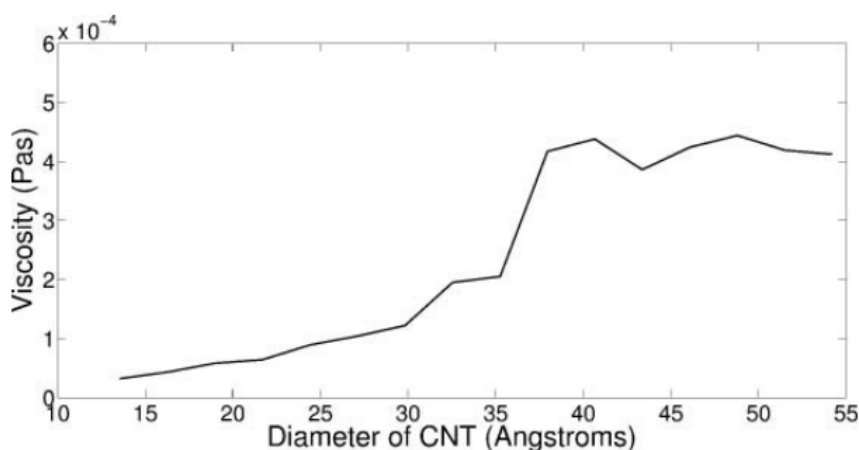


Figura 1.6: Variação da viscosidade com o diâmetro do NTC. Retirado de Babu e Sathian (2011).

Para NTCs com mais de 30 Å de diâmetro, porém, a interação entre as moléculas de água passa a ser dominante levando a um crescimento súbito na viscosidade. Eles encontraram que η tende a um valor constante conforme o diâmetro aumenta. A viscosidade da água dentro de NTCs com menos de 30 Å de diâmetro é da ordem de 10^{-5} Pa·s (BABU; SATHIAN, 2011).

Ao investigar as propriedades de transporte de eletrólitos dentro de NTCs, Zhao et al. (2010) observaram que a viscosidade da solução de água e diferentes tipos de sais também diminui com o diâmetro do poro. Além disso, seus resultados mostram que η é proporcional a 10^{-5} Pa·s.

Xu et al. (2012) também simularam o comportamento da água confinada em NTCs com 8 a 27 Å de diâmetro. Eles observaram que para um NTC (20,20), com 27 Å de diâmetro, a viscosidade da água dentro do nanotubo diminui com o aumento da temperatura, como mostrado na figura 1.7. Além disso eles verificaram que η varia com $\exp(1/T)$, característica similar à encontrada para a viscosidade da água *bulk* (KAMPMEYER, 1952).

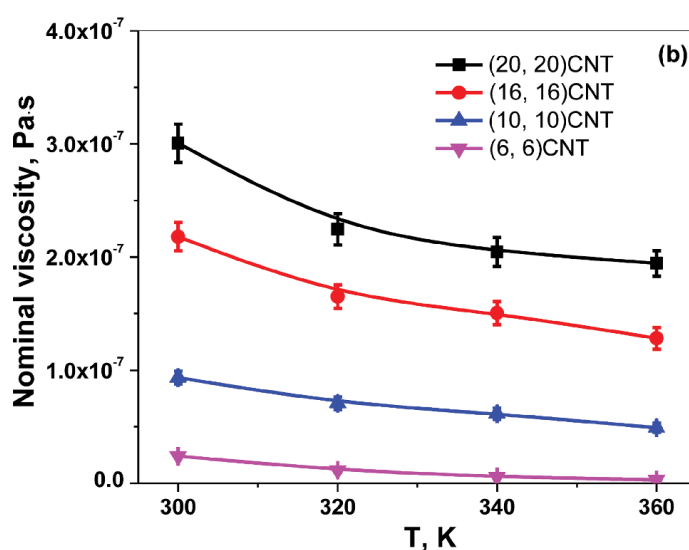


Figura 1.7: Efeito da temperatura na viscosidade da água para diferentes tamanhos de NTCs a um fluxo de 100 m/s. Retirado de Xu et al. (2012).

O grupo de Xu et al. (2012) ainda observou que o efeito térmico sobre η é acoplado ao efeito de tamanho do nanotubo e à magnitude do fluxo, onde em tubos menores ou à taxas de fluxo maiores a resistência ao transporte é mais sensível à temperatura. Podemos ver na figura 1.7 que, para todos os NTCs, a viscosidade é da ordem de 10^{-7} Pa·s.

Os resultados de Xu et al. (2012) ainda foram qualitativamente verificados através de um experimento de infiltração por pressão induzida em um sistema água/nanoporo de carbono (figura 1.8). Os dados obtidos experimentalmente mostram que, para a água confinada em nanotubos com poros de 20 Å de diâmetro a 300 K, a viscosidade é da ordem de 10^{-5} Pa·s.

Por fim, analisando os resultados obtidos por diferentes grupos de pesquisa, utilizando diversos métodos para determinar a viscosidade da água confinada em NTCs, chegamos à conclusão de que não há um consenso quanto ao comportamento, nem mesmo quantitativamente, desta propriedade de transporte. Por outro

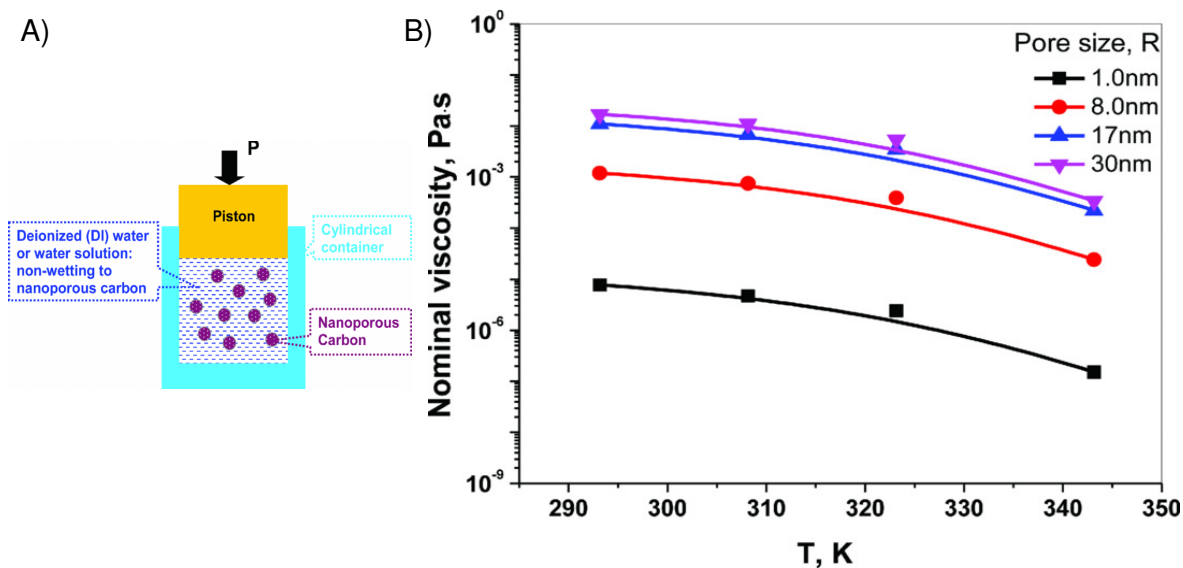


Figura 1.8: Podemos ver em A) um esquema do aparato experimental e em B) os resultados para a viscosidade em função da temperatura e para diferentes tamanhos de poro. Retirado de Xu et al. (2012).

lado, entender como a viscosidade afeta a dinâmica da água dentro dos NTCs é de fundamental importância para a aplicação destes sistemas em dispositivos como sensores, filtros e membranas.

Uma investigação tanto qualitativa quanto quantitativa desta propriedade se faz necessária e é neste contexto que se insere este trabalho. Nas próximas seções, encontram-se os detalhes desse estudo acerca das propriedades de transporte da água, especialmente quando confinada em NTCs.

Para este estudo, utilizaremos simulações de dinâmica molecular clássica, uma técnica de modelagem atômica que têm emergido como competente ferramenta para o estudo de sistemas nanométricos, onde o transporte de fluidos é governado pela sua estrutura e movimento molecular coletivo.

2 METODOLOGIA

Desde o trabalho pioneiro de Alder e Wainwright (1957) e os trabalhos de Gibson et al. (1960) e Rahman (1964), simulações de dinâmica molecular clássica têm contribuído na investigação de propriedades estruturais e dinâmicas de sistemas atômicos e moleculares com um custo computacional apreciavelmente pequeno. Com isso, sua aplicação em trabalhos científicos têm aumentado consideravelmente nas últimas décadas.

Na esteira das vantagens oferecidas pela DM está a possibilidade de simular interações entre milhares de átomos e observar a dinâmica do sistema variando parâmetros como temperatura e pressão. Por isso, todo o nosso trabalho está baseado em simulações de dinâmica molecular.

Apresentaremos, a seguir, o formalismo que descreve a implementação da dinâmica molecular clássica para os sistemas estudados neste trabalho. Discutiremos também, os fundamentos físicos que descrevem as propriedades de transporte de fluidos, em especial a água, com ênfase para o cálculo da viscosidade.

2.1 Dinâmica molecular

Chamamos de dinâmica molecular a técnica que descreve a evolução temporal de um sistema de partículas interagentes através da integração de suas equações de movimento (ALLEN; TILDESLEY, 1989). Para tanto, utilizamos o formalismo da Mecânica Clássica para descrever a dinâmica das partículas, bem como os fundamentos da Mecânica Estatística, para determinar algumas propriedades macroscópicas como energia, temperatura e volume.

Em princípio, a dinâmica de uma partícula de massa m pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t), \quad (2.1)$$

que nos fornece a probabilidade de encontrar a partícula em uma posição r no instante de tempo t (SAKURAI, 1993).

No entanto, em alguns casos, os efeitos quânticos podem ser desprezados. Líquidos ou gases monoatômicos, por exemplo, podem ser tratados classicamente

se o comprimento de onda térmico de de Broglie (Λ),

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2)$$

for muito menor que a distância média entre as partículas (HANSEN; MCDONALD, 2006). No caso de moléculas, um tratamento clássico exige ainda que a energia considerada seja muito menor que a energia específica das vibrações intermoleculares, isto é, que $k_B T$ seja muito menor que $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência de vibração (MORGON; COUTINHO, 2007). Basicamente, existem casos em que o sistema se encontra em estados nos quais as energias e as massas são muito maiores que as envolvidas em processos onde a energia é transferida em quantidades discretas. Nesses casos, podemos tratar as interações entre as partículas classicamente e, então, utilizar o maquinário da DM para descrever a dinâmica do sistema.

Em contraste com o método de Monte Carlo, a DM é uma técnica determinística: dado um conjunto inicial de posições e velocidades, a evolução no tempo desses parâmetros é completamente determinada. Porém, como acontece na implementação do método de Monte Carlo, na dinâmica molecular obtemos um conjunto de configurações distribuídas de acordo com funções de distribuição estatísticas (*ensembles*).

Em Mecânica Estatística, quantidades físicas são representadas por médias sobre os diferentes *ensembles* (REIF, 1965). Uma trajetória obtida na DM oferece esse conjunto de configurações. Então, a medida de uma quantidade física na simulação de dinâmica molecular é obtida através de uma média aritmética sobre os vários valores instantâneos da grandeza em questão durante o processo de simulação.

2.1.1 Dinâmica de um sistema de partículas

Dentro do formalismo da Mecânica Clássica, existem algumas técnicas para expressar as equações de movimento de um sistema de N partículas com interação descrita por um potencial V que depende apenas das posições de cada partícula (GOLDSTEIN; POOLE; SAFKO, 2001). Uma delas, envolve o conhecimento das equações de movimento de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0, \quad (2.3)$$

onde a lagrangeana L é escrita em termos das energias cinética e potencial:

$$L = K - V, \quad (2.4)$$

e é uma função das coordenadas generalizadas q_j , suas derivadas temporais \dot{q}_j e do tempo t , ou seja, $L = L(q_j, \dot{q}_j, t)$. Coordenadas generalizadas são variáveis independentes, elas formam um conjunto mínimo de coordenadas necessárias para determinar univocamente a configuração de um sistema (LEMOS, 2004).

Para um sistema de N partículas, com coordenadas cartesianas \mathbf{r}_i , a energia cinética pode ser escrita como

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}, \quad (2.5)$$

e uma solução para a equação 2.3 é

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad (2.6)$$

onde

$$\mathbf{f}_i = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.7)$$

é a força aplicada sobre a partícula i . Assim, podemos utilizar, de forma equivalente, tanto as equações de movimento de Lagrange quanto as Leis de Newton para descrever o movimento de um sistema de partículas clássicas. Por fim, encontramos uma relação entre a força agindo em uma partícula e a variação na energia potencial dessa partícula.

O momento canônico p_j conjugado à coordenada q_j é definido como

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \quad (2.8)$$

Na formulação hamiltoniana vamos das coordenadas (q_j, \dot{q}_j, t) para (q_j, p_j, t) através da transformada de Legendre:

$$H(q_j, p_j, t) = \dot{q}_j p_j - L(q_j, \dot{q}_j, t) \quad (2.9)$$

Deste modo, as equações canônicas de movimento de Hamilton podem ser escritas como:

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad -\dot{p}_j = \frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad -\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (2.10)$$

e a dinâmica do sistema fica completamente descrita a partir da solução destas equações diferenciais de primeira ordem. Se as equações de vínculo não contêm o tempo explicitamente, ou seja, as coordenadas generalizadas não dependem do tempo, e a energia potencial V depende apenas das posições das partículas, então a hamiltoniana é a energia total do sistema (LEMOS, 2004):

$$H = T + V. \quad (2.11)$$

Em coordenadas cartesianas as equações de Hamilton tornam-se

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (2.12)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{f}_i. \quad (2.13)$$

Computar a trajetória de um sistema de N partículas envolve, então, ou resolver um sistema de $3N$ equações diferenciais de segunda ordem, equação 2.6, ou, de forma equivalente, resolver um conjunto de $6N$ equações diferenciais ordinárias, equações 2.10.

Em determinadas circunstâncias, uma coordenada q_j não aparece explicitamente na lagrangeana L , e conseqüentemente na hamiltoniana H . Desta forma, o momento p_j conjugado à coordenada q_j é conservado, e $\dot{p}_j = 0$.

Podemos utilizar critérios de simetria para inferir que, quando o sistema é invariante perante uma translação em uma determinada direção, então o momento nessa direção é conservado (GOLDSTEIN; POOLE; SAFKO, 2001). É interessante notar que, no caso de adotarmos condições periódicas, o sistema se repetirá ao longo dos eixos cartesianos, e as correspondentes componentes de momento serão conservadas.

Se V e T não dependem explicitamente do tempo, então, da equação 2.11 vemos que H também não depende do tempo e

$$\dot{H} = \frac{dH}{dt} = 0, \quad (2.14)$$

ou seja, a hamiltoniana H é uma constante de movimento e, no caso em que ela é a energia total do sistema, temos que a energia é conservada.

2.1.2 Espaço de fase

Um sistema de n graus de liberdade pode ser especificado quando conhecermos as n coordenadas generalizadas de posição, q_1, \dots, q_n , e as n coordenadas generalizadas de momento, p_1, \dots, p_n (SALINAS, 2005). No caso de N partículas livres no espaço euclidiano, por exemplo, precisamos conhecer as $3N$ coordenadas de posição e as $3N$ coordenadas de momento.

O espaço de fase, constituído por $2n$ eixos, é definido tal que cada estado microscópico do sistema de n graus de liberdade seja representado por um único ponto nesse espaço, como mostrado na figura 2.1. Podemos representar no espaço de fase todos os pontos (estados microscópicos) compatíveis com as condições macroscópicas de um sistema (energia, volume, número de partículas). Ao contarmos estados microscópicos em um espaço de fase contínuo, é conveniente introduzir a função densidade $\rho(q, p)$, tal que $\rho(q, p) dqdp$ forneça o número de estados microscópicos com coordenadas generalizadas entre q e $q + dq$ e p e $p + dp$.

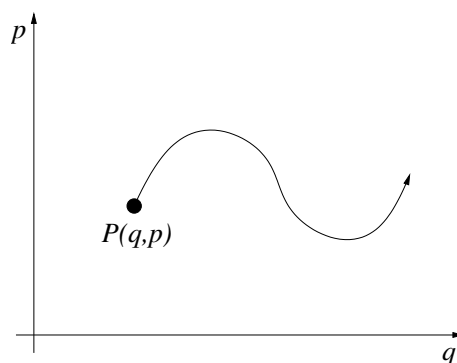


Figura 2.1: Representação de um ponto $P(q, p)$ no espaço de fase e uma de suas possíveis trajetórias.

Conhecendo o caminho percorrido pela partícula no espaço de fase, obtemos todas as informações acerca da dinâmica da partícula e, conseqüentemente, podemos determinar algumas propriedades do sistema. Logo, a dinâmica molecular é também uma tentativa de descrever a dinâmica do sistema no espaço de fase.

Podemos dizer que a Mecânica Estatística conecta o comportamento microscópico com as propriedades termodinâmicas do sistema. Para tempos de simulação suficientemente longos, podemos esperar que o espaço de fase seja completamente descrito e, depois de efetuadas as médias sobre os ensembles, obtenhamos as propriedades termodinâmicas desejadas. Na prática, porém, o tempo de simulação é limitado e devemos ter cuidado ao estimar as médias sobre os conjuntos de configurações que nos levarão às propriedades termodinâmicas.

2.1.3 Medidas e ensembles

Para medir um observável em uma simulação de dinâmica molecular, devemos poder expressar esse observável em termos das coordenadas de posição e momento das partículas do sistema. Podemos, por exemplo, definir a temperatura, para um sistema de muitas partículas, através do princípio da equipartição da energia sobre os n graus de liberdade do sistema. Particularmente para a energia cinética média por grau de liberdade, temos

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_n^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2.15)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Em uma simulação, utilizamos esta equação como uma definição efetiva da temperatura.

Podemos, então, medir a energia cinética total do sistema e dividí-la pelos n graus de liberdade. A flutuação na energia cinética está relacionada à temperatura no instante t , de modo que

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{n k_B}, \quad (2.16)$$

onde as flutuações na temperatura são da ordem de $1/\sqrt{n}$ (FRENKEL; SMIT, 1996).

Durante uma simulação, alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes em conjuntos como NpT , NVT ou NVE (MORGON; COUTINHO, 2007). Aqui, N é o número de partículas do sistema, p a pressão, V o volume e T a temperatura. Estes conjuntos de parâmetros caracterizam ensembles diferentes e definem uma equação de estado para o sistema, permitindo que diferentes funções termodinâmicas possam ser convenientemente calculadas em um ou outro ensemble. Um ensemble é um grande conjunto de réplicas de um sistema de interesse que diferem entre si nas atribuições das coordenadas de posição e momento às partículas (SALINAS, 2005). Assim, cada réplica ocupa uma região no espaço de fase. Se o sistema for ergódico (para tempos suficientemente grandes, cada réplica do sistema passa por todas as regiões do espaço de fase, onde a densidade de probabilidade não é nula), a média temporal, da qual as funções termodinâmicas são definidas, pode ser convenientemente substituída por médias sobre os ensembles.

Portanto, uma dada propriedade termodinâmica pode ser obtida computando-se médias sobre as M configurações do sistema definidas pelas trajetórias da Dinâmica Molecular, irrespectivamente do ensemble utilizado:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M A_t(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N). \quad (2.17)$$

No ensemble NVT , por exemplo, a temperatura, o volume e o número de partículas são mantidos fixos. O volume é constante, mantendo-se inalteradas as dimensões da caixa de simulação. Podemos também manter fixa a temperatura multiplicando as velocidades atômicas instantâneas por um coeficiente θ ,

$$\theta = \sqrt{\frac{T_{des}}{T(t)}}, \quad (2.18)$$

onde T_{des} é a temperatura a ser alcançada. Podemos implementar isso a cada intervalo de tempo dentro da simulação, fazendo com que a temperatura $T(t)$ a cada instante, obtida da equação 2.16, convirja progressivamente à temperatura desejada T_{des} , e assim se mantenha durante toda a simulação. Este método recebe o nome de escalonamento de velocidades. Uma variante deste método é o termostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984), que permite um controle da taxa com a qual a temperatura instantânea do sistema se aproxima da temperatura desejada. Também podemos manter a temperatura do sistema fixa, acoplado a este um banho térmico externo, permitindo trocas estocásticas de calor entre os graus de liberdade do sistema e do banho externo. Estes acoplamentos aparecem explicitamente nas equações de movimento de Hamilton. Este procedimento é utilizado pelo termostato de Nosé-Hoover (NOSE, 1983; HOOVER, 1985).

O termostato de Langevin é uma alternativa para mantermos a temperatura em um valor fixo. Nele, consideramos um mar de partículas friccionais infinitesimais onde as moléculas do sistema a ser simulado estão envoltas. As equações de movimento então, tornam-se:

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{F}}{m} - \gamma \dot{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{R}}{m}, \quad (2.19)$$

onde \mathbf{F} é a força experimentada por cada átomo, \mathbf{R} é uma força estocástica e γ é o coeficiente de fricção. O segundo termo desta equação é uma força de amortecimento causada pelas colisões aleatórias entre as moléculas e as partículas friccionais infinitesimais. A escolha de γ influencia a dinâmica do sistema. Por exemplo, um valor grande para o coeficiente de fricção causa uma força friccional grande.

Já no ensemble NpT , o volume do sistema flutua, enquanto que a pressão e a temperatura são controladas. O volume do sistema durante uma simulação NpT pode ser alterado escalonando-se as dimensões da caixa de simulação por um fator γ ,

$$\gamma = \sqrt[3]{\frac{p(t)}{p_{des}}}, \quad (2.20)$$

de modo análogo ao escalonamento de temperatura. Podemos, ainda, acoplar graus de liberdade externos que atuam como êmbolo ou pistão modificadores de volume (MELCHIONNA; CICCOTTI; HOLIAN, 1993), de modo similar aos banhos térmicos de Nosé-Hoover já mencionados. A pressão em um dado instante da simulação pode ser computada com o auxílio do teorema do Virial:

$$p(t) = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij}(t) \cdot \mathbf{F}_{ij}(t), \quad (2.21)$$

onde $\mathbf{r}_{ij}(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)$ é o vetor posição ligando as moléculas i e j , e \mathbf{F}_{ij} a força intermolecular total entre este par de moléculas, ambos relativos ao instante t de simulação. O primeiro termo é a parcela relativa ao gás ideal. Alterando-se o volume da caixa, alteram-se as distâncias e, portanto, as forças intermoleculares, mantendo-se, conseqüentemente, o controle sobre a pressão exercida pelo sistema.

Simulações no *ensemble* NpT podem ser empregadas no estudo de transições de fase estruturais em sólidos cristalinos, no estudo de fluidos supercríticos, além de uma grande variedade de situações experimentais na química, nas quais as variáveis de controle são a pressão e a temperatura (MORGON; COUTINHO, 2007). Este *ensemble* é particularmente útil na etapa de preparação e termalização de soluções iônicas (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012), bem como misturas e blendas poliméricas, em que não se conhece exatamente a densidade experimental do sistema. É empregado também para testar se um dado campo de força reproduz a densidade experimental sob as condições apropriadas de temperatura e pressão (BERENDSEN; GRIGERA; STRAATSMA, 1987; ABASCAL; VEGA, 2005; WU; TEPER; VOTH, 2006).

Por fim, no *ensemble* NVE , também chamado microcanônico, são conservados o volume, o número de partículas e a energia total do sistema, flutuando a temperatura e a pressão. Neste *ensemble*, não são efetuados acoplamentos e, para sistemas conservativos (cujas forças, sem dependência explícita do tempo, são derivadas de um potencial analítico), a energia total é uma constante de movimento. Assim, há trocas (flutuações) entre as componentes cinética e potencial de energia entre as partículas, mas a soma total destas duas componentes se mantém constante. Ou seja, o sistema evolui no tempo de maneira reversível sem perturbação externa. Portanto, a evolução temporal das trajetórias, no espaço de fase, se dá exclusivamente pelas forças internas do sistema, permitindo que se obtenha propriedades de natureza dinâmica, tais como funções de correlação temporal, coeficientes de difusão e outros coeficientes de transporte (SIRK; MOORE; BROWN, 2013).

2.1.4 Potencial de interação

Em uma simulação, devemos ser capazes de construir um modelo para o sistema em estudo. Na dinâmica molecular, isto significa escolher um potencial V que descreva as interações entre os átomos. Em geral, utilizamos uma função $V(\mathbf{r})$ em termos das posições de cada átomo para expressar a energia potencial do sistema. Conhecendo o potencial de interação $V(\mathbf{r})$ entre as partículas, podemos recorrer à equação 2.7 para encontrarmos as forças.

Talvez a forma mais simples de se construir V seja através de uma soma sobre as interações de pares de átomos:

$$V(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (2.22)$$

onde a condição $j > i$ evita a contagem dupla. Este potencial depende apenas das distâncias entre as partículas. Tipicamente, em uma simulação de DM, escrevemos o potencial de interação entre os átomos como uma soma das interações intra-moleculares (átomos ligados) e inter-moleculares (átomos não ligados):

$$V_{total} = V_{ligado} + V_{não-ligado}, \quad (2.23)$$

sendo que, ao conjunto de parâmetros necessários para descrever todas essas interações, dá-se o nome de campo de força. Um dos maiores desafios para a realização de simulações de dinâmica molecular é a parametrização dos campos de força. Em geral, os parâmetros do potencial efetivo clássico são ajustados visando reproduzir algumas propriedades estruturais ou termodinâmicas.

2.1.4.1 Potencial ligado

O potencial que descreve a interação de partículas ligadas é, na verdade, uma soma de diferentes contribuições para a deformação da molécula:

$$V_{ligado} = \phi_{dist} + \phi_{ang} + \phi_{tor} \quad (2.24)$$

A primeira contribuição vem da variação na distância de ligação e pode ser aproximada por um potencial harmônico do tipo:

$$\phi_{dist} = \frac{1}{2} K_{dist} (r - r_{eq})^2, \quad (2.25)$$

onde K_{dist} é a constante de força e r_{eq} é a distância de ligação no equilíbrio.

O segundo termo refere-se a contribuição devido a variação no ângulo de ligação entre os átomos e também pode ser aproximado por um potencial harmônico:

$$\phi_{ang} = \frac{1}{2}K_{ang} (\theta - \theta_{eq})^2, \quad (2.26)$$

onde novamente K_{ang} é a constante de força e θ_{eq} é o ângulo de ligação no equilíbrio.

Já o terceiro termo tem uma forma cossenóide e é proveniente das possíveis torções dos ângulos diedros próprios e impróprios da molécula:

$$\phi_{tor} = \frac{1}{2}K_{tor} (1 + \cos(n\varphi - \delta)), \quad (2.27)$$

onde φ é o ângulo diedro da conformação em que a molécula se encontra e K_{tor} é a constante de força associada à torção. K_{tor} é a energia do ângulo diedro quando esse se encontra em ângulos específicos onde ela é máxima. Tais ângulos são definidos pelo parâmetro δ e a multiplicidade definida pelo parâmetro n .

2.1.4.2 Potencial não ligado

Normalmente, o potencial não ligado, que descreve as interações entre as moléculas i e j , consiste de uma soma das interações entre cada par de átomos destas moléculas, dadas por um potencial proposto por Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1931), e um termo correspondente às interações eletrostáticas entre cada par de sítios a e b pertencentes às moléculas i e j , respectivamente,

$$V_{n\tilde{a}o-ligado} = \phi_{LJ} + \phi_{el} \quad (2.28)$$

onde,

$$\phi_{LJ} = \sum_a \sum_{b>a} 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right], \quad (2.29)$$

e

$$\phi_{el} = \sum_a \sum_{b>a} \frac{q_a q_b}{4\pi\varepsilon_0 r_{ab}}, \quad (2.30)$$

aqui $a \in i$ e $b \in j$ e a condição $b > a$ evita a contagem dupla, q_a corresponde à carga parcial, ε_{aa} e σ_{aa} são os parâmetros de energia e diâmetro de Lennard-Jones do sítio a e r_{ab} é a separação entre os sítios a e b .

O termo $1/r^{12}$ no potencial de Lennard-Jones (LJ), dominante à curtas distâncias, modela a repulsão entre os átomos quando estes estão muito próximos uns dos outros. Sua origem física está relacionada ao princípio de exclusão de Pauli: quando as nuvens eletrônicas dos átomos começam a se sobrepôr, a energia do sistema aumenta abruptamente.

Já o termo $1/r^6$, dominante para distâncias maiores, constitui a parte atrativa do potencial de LJ. Este é o termo que confere coesão ao sistema. Uma atração da ordem de $1/r^6$ corresponde à contribuição dispersiva de London, proveniente de uma interação *dipolo induzido-dipolo induzido*.

Para calcular a interação entre dois sítios de espécies distintas é necessário o uso de alguma regra de combinação para os coeficientes de LJ. As regras de Lorentz-Berthelot (LORENTZ, 1881; BERTHELOT, 1898) são as mais populares:

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_{aa}\varepsilon_{bb}} \quad e \quad \sigma_{ab} = \frac{\sigma_{aa} + \sigma_{bb}}{2}. \quad (2.31)$$

Em alguns casos critérios geométricos são adotados para ambos os parâmetros (GOOD; HOPE, 1970):

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_{aa}\varepsilon_{bb}} \quad e \quad \sigma_{ab} = \sqrt{\sigma_{aa}\sigma_{bb}}. \quad (2.32)$$

Para grandes distâncias, $r \rightarrow \infty$, o potencial ϕ_{LJ} vai a zero e podemos desconsiderar tais contribuições para a energia potencial do sistema (ALLEN; TILDESLEY, 1989). Para isso, é implementado um raio de corte r_c , de modo que, quando a distância r_{ab} entre os sítios a e b for maior que r_c , o potencial é zero:

$$\phi_{LJ} = \begin{cases} 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right], & r_{ab} \leq r_c \\ 0, & r_{ab} > r_c. \end{cases} \quad (2.33)$$

Entretanto, a adoção do raio de corte introduz uma descontinuidade na energia potencial e, conseqüentemente, uma partícula que cruza a fronteira $r_{ab} = r_c$ sofre um impulso sem justificativa física. Além disso, a energia total do sistema não é conservada. Podemos resolver esse problema somando ao potencial uma contribuição $\phi_{LJ}(r_c)$. Assim o potencial deslocado assume a forma:

$$\phi_{LJ} = \begin{cases} \phi_{LJ}(r_{ab}) - \phi_{LJ}(r_c), & r_{ab} \leq r_c \\ 0, & r_{ab} > r_c, \end{cases} \quad (2.34)$$

onde $\phi_{LJ}(r_c)$ é o valor do potencial sobre o raio de corte. Esse termo é constante para qualquer interação entre pares e não afeta a força, mantendo, conseqüentemente, as equações de movimento do sistema inalteradas. Essa contribuição para a energia

total varia a cada *time step*, visto que o número de pares dentro do raio de corte varia. Mas ainda há um problema: a força entre um par de moléculas ainda é descontínua no ponto $r_{ab} = r_c$. Por exemplo, para $r_{ab} \leq r_c$ a força é dada pela equação 2.6, enquanto que para $r_{ab} > r_c$ a força é zero. Isso pode causar instabilidade na solução numérica das equações diferenciais. Para evitar esta dificuldade, um termo linear é adicionado ao potencial (STODDARD; FORD, 1973; NICOLAS et al., 1979), de modo que sua derivada é zero sobre o raio de corte,

$$\phi_{LJ} = \begin{cases} \phi_{LJ}(r_{ab}) - \phi_{LJ}(r_c) - \left(\frac{d\phi_{LJ}(r_{ab})}{dr_{ab}} \right)_{r_{ab}=r_c} (r_{ab} - r_c), & r_{ab} \leq r_c \\ 0, & r_{ab} > r_c. \end{cases} \quad (2.35)$$

Com isso, a força torna-se contínua em todo r_{ab} . Podemos ter uma ideia da aplicação deste método olhando a figura 2.2. O potencial vai a zero suavemente no raio de corte. Esse procedimento evita problemas de conservação de energia, bem como qualquer instabilidade numérica nas equações de movimento.

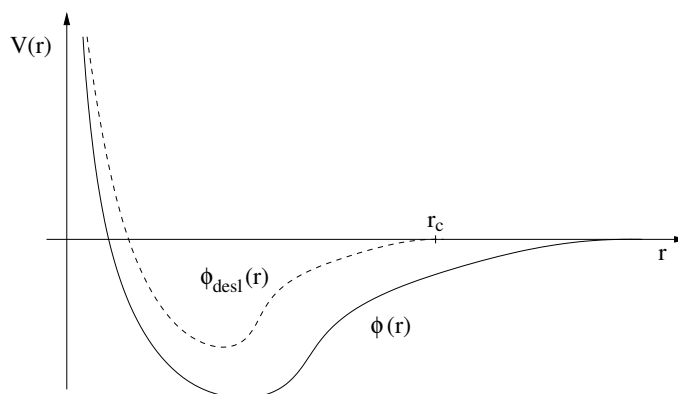


Figura 2.2: Exemplo de um deslocamento no potencial de Lennard-Jones dado pela equação 2.33, evitando assim, problemas de descontinuidade.

Ao desconsiderarmos algumas interações irrelevantes, adotando um raio de corte, economizamos tempo de cálculo e memória necessária para armazenar todas as interações entre as partículas. Por outro lado, ao adotarmos um deslocamento no potencial, tornamos sua curva suave e evitamos efeitos não realísticos na simulação.

2.1.5 Condições periódicas de contorno

Simulações de dinâmica molecular de sistemas atômicos ou moleculares visam fornecer informações sobre as propriedades macroscópicas da amostra. O número de graus de liberdade com os quais podemos lidar convenientemente, nos computadores de hoje em dia, vão de algumas centenas até alguns milhões. A maioria

das simulações examina propriedades estruturais e termodinâmicas de sistemas com no máximo alguns milhares de partículas. Este valor ainda está longe do limite termodinâmico. Para sistemas destes tamanhos, não sabemos ao certo se as condições de contorno têm efeito desprezível. De fato, em um sistema tridimensional isolado de N partículas, a fração de moléculas que sofrem efeitos de superfície é proporcional a $N^{-\frac{1}{3}}$ (FRENKEL; SMIT, 1996).

Ao passo em que desejamos simular sistemas na fase *bulk*, é essencial escolher condições de contorno que reproduzam a presença de um *bulk* infinito ao redor do nosso sistema de N partículas. Isto é alcançado empregando condições periódicas de contorno (PBC, do inglês *Periodic Boundary Conditions*). O volume contendo N partículas é tratado como a célula primitiva de uma rede periódica infinita (figura 2.3). Uma dada partícula i , por exemplo, agora interage com todas as partículas neste sistema periódico infinito.

Se assumirmos todas as interações intermoleculares como sendo aditivas aos pares, então a energia potencial total de N partículas em qualquer caixa periódica é

$$V_{Total} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{\mathbf{n}} \phi(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|), \quad (2.36)$$

onde \mathbf{n} é um vetor tridimensional arbitrário. A soma sobre \mathbf{n} abrange todas as células replicadas do sistema, $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$, excluindo aquela em que $i = j$ quando $L = 0$, sendo L a largura da caixa periódica. Quando uma partícula move-se na célula primitiva, a sua imagem periódica move-se nas células periódicas. Enquanto isso, apenas o movimento das partículas na célula primitiva é computado.

A força atuando na partícula i deve-se à interação com todas as outras partículas j dentro da célula primitiva e suas imagens. Assim, a princípio, há um número infinito de contribuições para a força atuando em cada partícula. Para interações de longo alcance, como as regidas pelo potencial de Coulomb, estas contribuições têm de ser incluídas através de métodos como o somatório de Ewald ou o método *pppm* (do inglês, *particle-particle particle-mesh*), por exemplo. Contudo, para interações de curto alcance, como é o caso do potencial de Lennard-Jones, talvez possamos reduzir o número de contribuições adotando a convenção da mínima imagem. Nesta aproximação a partícula i , na célula primitiva, interage somente com a imagem da partícula j mais próxima. A interação é igual a zero se a distância da imagem a partir da partícula i é maior que $L/2$ (figura 2.2). A convenção da mínima imagem implica em um máximo de $N(N - 1)/2$ contribuições para o potencial de interação entre as N partículas (GOULD; TOBOCHNIK, 1996).

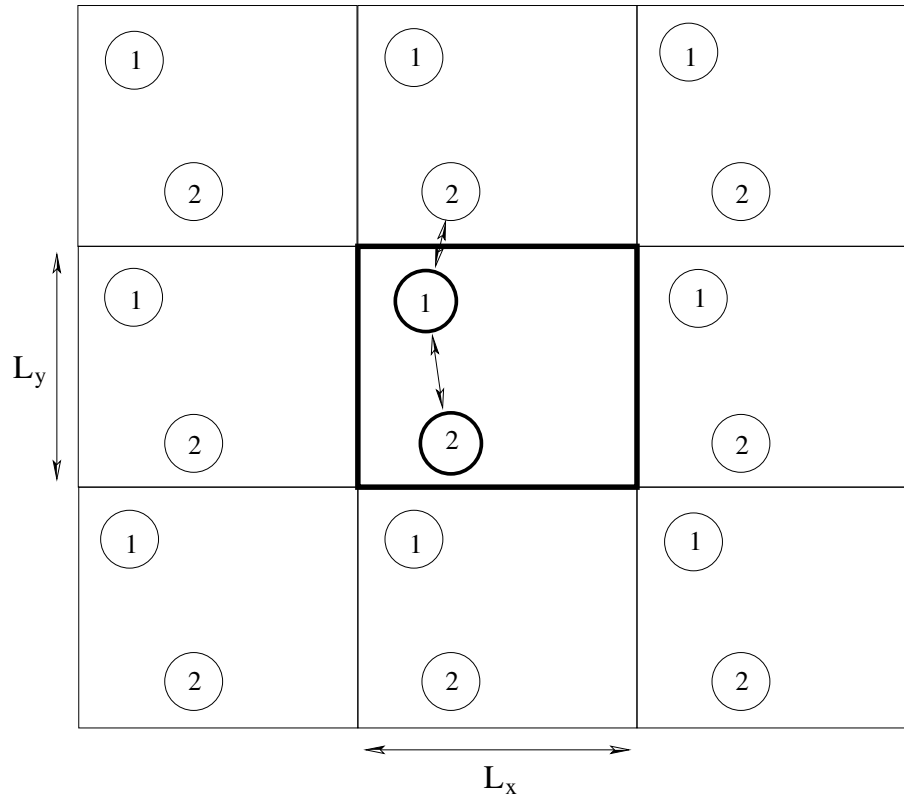


Figura 2.3: Representação da aplicação de condições periódicas de contorno e da convenção da mínima imagem, onde a separação entre as partículas 1 e 2 é dada pela menor das duas distâncias mostradas. Adaptada de Gould e Tobochnik (1996).

2.1.6 Interações de longo alcance

Como temos visto, o potencial de interação entre dois sítios pode ser dado pela soma de um termo correspondente ao potencial de curto alcance e um termo correspondente às interações coulombianas de longo alcance. As forças dispersivas podem ser calculadas através de derivadas do potencial de Lennard-Jones, onde as contribuições de moléculas mais distantes tornam-se desprezíveis (ALLEN; TILDESLEY, 1989). Claramente este não é o caso das interações de longo alcance regidas pelo potencial coulombiano. Em sistemas iônicos, a interação eletrostática não pode ser truncada e devem ser incluídas as contribuições de todas as réplicas do sistema (MORGON; COUTINHO, 2007). Assim, a energia potencial de interação entre as cargas q_i e q_j é dada por:

$$\phi_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{\mathbf{n}} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (2.37)$$

onde novamente a soma sobre \mathbf{n} abrange todas as células replicadas do sistema. A distância \mathbf{r}_{ij} é a distância real entre todas as cargas, não somente até a mínima imagem. Esta soma ainda é convergente, porém de forma condicional e, portanto,

impraticável para uma simulação (grande número de interações a serem computadas). Assim, necessitamos de alguma técnica mais refinada que torne a simulação menos custosa computacionalmente.

2.1.6.1 Somatório de Ewald

O somatório de Ewald é uma técnica para somar de forma eficiente as interações entre um íon e todas as suas imagens periódicas. Foi originalmente aplicado no estudo de cristais iônicos (MADELUNG, 1918; EWALD, 1921). A ideia é trocar uma soma de convergência lenta, equação 2.37, por uma soma de dois termos de convergência rápida mais um termo constante:

$$\phi_{el} = \phi_{real} + \phi_{rec} + \phi_{auto}, \quad (2.38)$$

em que ϕ_{real} é o termo de interação à curtas distâncias no espaço real, ϕ_{rec} é o termo para longas distâncias, resolvido no espaço das transformadas de Fourier, e ϕ_{auto} é o termo constante de auto-interação:

$$\phi_{real} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(r_{ij} \sqrt{\alpha}), \quad (2.39)$$

$$\phi_{rec} = \frac{2\pi}{V} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) - \mathbf{k}^2/4\alpha]}{\mathbf{k}^2}, \quad (2.40)$$

$$\phi_{auto} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (2.41)$$

onde α é o fator de proporcionalidade entre o espaço real e o espaço recíproco, e \mathbf{k} é o vetor de onda no espaço recíproco.

Apesar de significar um avanço, evitando problemas de truncamento para funções de longo alcance, o somatório de Ewald ainda é um método de baixo desempenho. Infelizmente, o custo computacional do termo recíproco do somatório cresce com $N^{3/2}$ (ALLEN; TILDESLEY, 1989; GUNSTEREN; BERENDSEN, 1990; SPOEL; LINDAHL; HESS, 2005), tornando ineficiente a simulação de sistemas grandes. Com o tempo, naturalmente surgiram aprimoramentos ao somatório de Ewald para aumentar a eficiência do cálculo do termo recíproco em sistemas com muitas moléculas. Entre eles, podemos destacar o método *pppm*, introduzido por Hockney e Eastwood

(HOCKNEY; EASTWOOD, 1981).

2.1.6.2 Particle-particle particle-mesh

No método *pppm*, basicamente utiliza-se uma interpolação do termo eletrostático de longas distâncias, no qual a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ é modificada. As cargas pontuais que definem ρ são projetadas em uma malha (daí o termo *mesh*) fixa e conhecida. A função de densidade de carga que leva ao termo recíproco do potencial eletrostático não se trata mais da $\rho(\mathbf{r})$ original, mas de uma $\rho^{mesh}(\mathbf{R})$ modificada:

$$\rho^{mesh}(\mathbf{R}) = \frac{1}{h} \int_0^L \mathbf{W}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

onde \mathbf{R} é uma variável discreta e se refere às posições assumidas na malha, L é a largura da caixa em cada uma das 3 dimensões e h é o espaçamento entre os pontos na malha. Aqui, $\mathbf{W}(\mathbf{R} - \mathbf{r})$ é responsável pela interpolação da densidade de carga original, $\rho(\mathbf{r})$, na forma da densidade de carga discreta, $\rho^{mesh}(\mathbf{R})$. Essa interpolação leva à uma performance superior do método *pppm* ante ao somatório de Ewald, apresentando custo computacional que cresce com $N \log(N)$ (DARDEN; YORK; PEDERSEN, 1993; ESSMANN et al., 1995; DESERNO; HOLM, 1998). A razão para essa diferença está na escolha de uma malha de coordenadas espaciais e densidade de carga conhecidas, tornando possível o uso de algoritmos de Transformada Rápida de Fourier em 3 Dimensões (3D-FFT, do inglês *3-Dimension Fast Fourier Transform*), sendo que a própria 3D-FFT varia com $N \log(N)$ (COOLEY; TUKEY, 1965). Assim, dada uma função de interpolação adequada, podemos tornar a simulação mais eficiente, sem perda de precisão.

Portanto, dadas as vantagens em se utilizar o método *pppm* para descrever as interações coulombianas de longo alcance, optamos pela sua aplicação neste trabalho.

2.1.7 Movimento das partículas

Ao iniciarmos uma simulação de dinâmica molecular, devemos estabelecer as velocidades iniciais de cada partícula do sistema. Uma maneira de fazê-lo, é adotar, por exemplo, uma distribuição de Maxwell-Boltzmann em que a energia cinética do

sistema é determinada pela temperatura:

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2, \quad (2.43)$$

em que N é o número de partículas e m_i e \mathbf{v}_i são a massa e a velocidade da partícula i , respectivamente.

Para determinar as posições e as velocidades nos passos seguintes, precisamos resolver as equações diferenciais de movimento, que governam o sistema sob ação do potencial de interação entre as partículas. Já vimos na seção 2.1.1 que, para o caso de um sistema isolado, a hamiltoniana H do sistema é uma constante de movimento, ou seja, a soma das energias potencial e cinética é uma constante, e nestes casos, dadas as posições \mathbf{r} e as velocidades iniciais das partículas, é possível obter as coordenadas das partículas em qualquer tempo, através da solução das equações de movimento de Newton (equações 2.6 e 2.7):

$$0 = m\ddot{\mathbf{r}}_i + \nabla_i V_N(\mathbf{r}^N), \quad (2.44)$$

que são equações diferenciais de segunda ordem acopladas, onde N é o número de partículas do sistema. A solução desse conjunto de equações é convenientemente obtida por métodos de diferenças finitas. Existem diversos métodos, apropriados a cada classe de sistemas. No nosso caso estamos interessados em um método de diferenças finitas particular, chamado algoritmo de Verlet (VERLET, 1967).

2.1.7.1 Algoritmo de Verlet

A resultante das forças agindo na partícula i no instante de tempo t em um sistema conservativo (potencial independente das velocidades e do tempo) é uma função somente das coordenadas

$$\mathbf{a}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i}, \quad (2.45)$$

que segue a descrição clássica de movimento de Newton, sendo \mathbf{a}_i a aceleração da partícula, m_i sua massa e \mathbf{r}_i sua posição no tempo t . No método de Verlet, se a posição do centro de massa da molécula i no tempo t é $\mathbf{r}_i(t)$, as posições nos tempo $t \pm \delta t$ são dadas por uma expansão em séries de Taylor ao redor de $\mathbf{r}_i(t)$:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t) \delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \frac{\delta t^2}{2!} + \dots \quad (2.46)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t) \delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \frac{\delta t^2}{2!} + \dots \quad (2.47)$$

onde δt deve ser menor que a metade do tempo de colisão entre as partículas. Além do mais, a determinação de δt deve obedecer ao critério de conservação da energia (MORGON; COUTINHO, 2007).

Podemos somar as duas equações acima para obter

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) + \mathbf{r}_i(t - \delta t) \cong 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{f}_i}{m} \delta t^2, \quad (2.48)$$

ou,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) \cong -\mathbf{r}_i(t - \delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{f}_i}{m} \delta t^2, \quad (2.49)$$

em que a estimativa das novas posições contém um erro da ordem de δt^4 , onde δt é o *time step* na simulação de dinâmica molecular. Aqui, utilizamos a equação 2.45 para introduzirmos a força atuando na partícula i . É importante notar que as velocidades não aparecem na equação 2.49.

No algoritmo de Verlet, as velocidades não são necessárias para computar as trajetórias, mas elas são úteis para estimar a energia cinética (e, conseqüentemente, a energia total). As velocidades podem ser obtidas subtraindo a equação 2.47 de 2.46,

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) \cong \frac{1}{2\delta t} [\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)]. \quad (2.50)$$

Portanto, assumimos conhecer as posições atuais e antigas das partículas, depois encontramos as acelerações através das forças e, por fim, determinamos as posições futuras, como mostrado na figura 2.4.

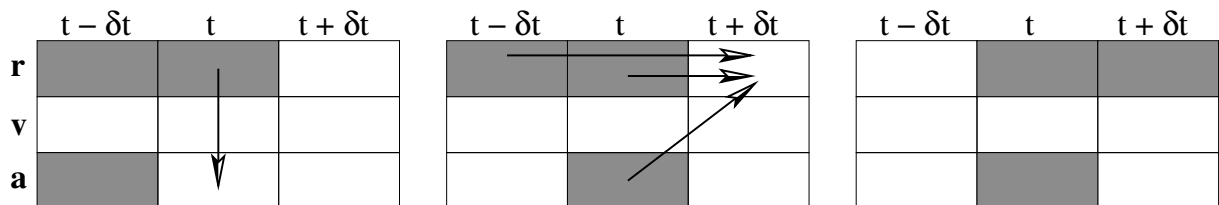


Figura 2.4: Esquema demonstrando o funcionamento do algoritmo de Verlet. Adaptado de Allen e Tildesley (1989).

Como podemos ver, o método de Verlet requer, essencialmente, $9N$ variáveis correspondentes às posições, velocidades e acelerações das partículas definidas em três dimensões, fazendo dele um método compacto e simples de se programar. O algoritmo é reversível no tempo e, dadas forças conservativas, é garantida a conservação do momento linear (ALLEN; TILDESLEY, 1989).

2.1.8 Método dos vínculos

Quando trabalhamos com moléculas, consideramos não somente as variações nas distâncias de ligação entre os átomos, mas também as variações nos ângulos de ligação e ângulos de torção entre conjuntos de átomos. Esses movimentos de torção apresentam, tipicamente, frequências muito menores do que as frequências de ligação e são importantes em moléculas orgânicas com cadeias longas (ALLEN; TILDESLEY, 1989). Claramente, neste caso, esses efeitos devem ser levados em consideração. Assumir um modelo totalmente rígido para uma molécula desse tipo não teria significado físico.

Porém, para alguns sistemas, talvez possamos pensar em manter fixas as distâncias e ângulos de ligação, por exemplo. Para qualquer sistema com tais vínculos holônomos (coordenadas conectadas por um conjunto de equações algébricas) é possível construir um conjunto de coordenadas generalizadas que obedeçam à equações de movimento sem vínculos (ou seja, contendo vínculos implícitos). Isso poderia tornar a solução das equações de movimento mais simples e, conseqüentemente, a simulação mais rápida.

Algumas técnicas têm sido desenvolvidas para descrever a dinâmica de sistemas moleculares onde alguns graus de liberdade (como distâncias e ângulos de ligação) são vinculados enquanto outros permanecem livres para evoluir sob influência de forças inter e intra-moleculares (RYCKAERT; CICCOTTI; BERENDSEN, 1977). O método de vínculos, por exemplo, utiliza multiplicadores indeterminados para representar as magnitudes das forças na direção das ligações, o que é necessário para manter as distâncias de ligação constantes. O procedimento consiste em resolver as equações de movimento para um *time step* sem considerar as forças de vínculo e, subsequentemente, determinar as magnitudes de tais forças para então corrigir as posições atômicas. O método pode ser aplicado igualmente à moléculas rígidas e flexíveis.

A vantagem em utilizar o método de vínculos está na redução da complexidade de uma simulação, mesmo de um líquido poliatômico, ao nível de um cálculo das posições atômicas mais um pacote de vínculos baseados na geometria molecular.

Uma aproximação conveniente para moléculas, dentro do método de vínculos, é o SHAKE (MORGON; COUTINHO, 2007). Neste método, as equações de movimento são resolvidas mediante o uso de coordenadas cartesianas, sem a necessidade de se considerar coordenadas internas, deixando a estrutura do programa muito semelhante à requerida para sistemas atômicos, e onde não há a possibilidade de divergências. Aqui, as equações de movimento dos sítios (equação 2.45) são descritas inserindo-se termos de força que agem de maneira a preservar o comprimento das ligações de interesse entre os sítios. Assim, a equação de movimento do átomo

i de uma molécula com n sítios pode ser escrita como:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i(t) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \gamma_{ij}(t), \quad (2.51)$$

onde o termo γ_{ij} é a força de vínculo que mantém rígida a ligação entre os sítios i e j . Estas forças de vínculo têm suas direções paralelas às direções das ligações,

$$\gamma_{ij}(t) = \lambda_{ij}(t) \mathbf{r}_{ij}(t) \quad i \neq j \quad (2.52)$$

onde λ_{ij} é uma quantidade escalar dependente do tempo (multiplicadores indeterminados de Lagrange). Da 3ª Lei de Newton,

$$\gamma_{ji}(t) = \lambda_{ji}(t) \mathbf{r}_{ji}(t) \quad e \quad \gamma_{ji}(t) = -\gamma_{ij}(t), \quad (2.53)$$

que nos leva à concluir que

$$\lambda_{ij}(t) = \lambda_{ji}(t). \quad (2.54)$$

Quando a equação 2.51 é ajustada para cada sítio e as distâncias entre os sítios estão sujeitas a restrições geométricas do tipo:

$$|\mathbf{r}_{ij}(t + \delta t)|^2 = l^2, \quad (2.55)$$

é obtido um conjunto com número de equações simultâneas igual ao número de multiplicadores indeterminados. Este conjunto de equações pode ser resolvido usando métodos iterativos. Na equação acima, l é a distância de separação entre os sítios i e j .

O método SHAKE é facilmente aplicável ao algoritmo de Verlet, onde apenas as posições e acelerações aparecem.

2.2 Coeficientes de transporte

Uma importante classe de observáveis são os chamados coeficientes de transporte. Esses coeficientes normalmente descrevem a resposta do sistema quando uma perturbação externa é imposta. Por exemplo, a condutividade térmica determina o fluxo de energia na forma de calor que um gradiente de temperatura (campo externo) provoca (SIRK; MOORE; BROWN, 2013). Outros coeficientes muito conhecidos estão relacionados à difusão de partículas em um sistema (coef. de difusão) e

ao fluxo de momento (coef. de viscosidade). Estes dois últimos, em especial, serão abordados neste trabalho e uma descrição mais detalhada sobre sua origem física é apresentada a seguir.

2.2.1 Difusão

Difusão é o processo onde um perfil de concentração, inicialmente não-uniforme (e.g., gota de tinta na água), é suavizado sem a presença de um fluxo (sem agitar) (ATKINS; PAULA, 2013). A difusão é causada pelo movimento molecular das partículas em um fluido. A lei macroscópica que descreve a difusão é conhecida como Lei de Fick, em que um fluxo \mathbf{j} , das espécies sendo difundidas, é proporcional ao negativo do gradiente na concentração de espécies:

$$\mathbf{j} = -D\nabla c, \quad (2.56)$$

onde D , a constante de proporcionalidade, é conhecida como coeficiente de difusão.

Para encontrarmos uma expressão para o perfil de concentração, assumimos que, quando $t = 0$, as partículas de uma determinada espécie estão na origem do nosso sistema de coordenadas. A concentração de espécies c e o fluxo de difusão de partículas \mathbf{j} satisfazem uma equação de continuidade da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}c(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.57)$$

que expressa a conservação da quantidade total do material em estudo (HANSEN; MCDONALD, 2006). Ao computar a evolução temporal do perfil de concentração, devemos combinar a Lei de Fick com a equação 2.57 para obter:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}c(\mathbf{r}, t) - D\nabla^2 c(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.58)$$

Podemos usar a condição de contorno $c(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$, onde δ é a função delta de Dirac, de forma que

$$c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4Dt}\right), \quad (2.59)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema. De fato, não estamos interessados na expressão de $c(\mathbf{r}, t)$ explicitamente, mas na dependência temporal de seu segundo

momento:

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \int c(\mathbf{r}, t) \mathbf{r}^2 d\mathbf{r}, \quad (2.60)$$

em que usamos o fato de que

$$\int c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = 1. \quad (2.61)$$

Podemos obter a evolução temporal de $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$ multiplicando a equação 2.58 por \mathbf{r}^2 e integrando sobre todo o espaço. Isto leva a:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{r}^2 c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = D \int \mathbf{r}^2 \nabla^2 c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (2.62)$$

onde o lado esquerdo é simplesmente:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{r}^2 c(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle. \quad (2.63)$$

Já o lado direito da equação 2.62 pode ser integrado para fornecer:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2dD. \quad (2.64)$$

Podemos, então, tomar a integral no tempo para os dois lados da equação 2.64, com limites de integração de 0 a t , para obter:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle}{2dt}, \quad (2.65)$$

que relaciona o coeficiente de difusão D com a amplitude do perfil de concentração. O limite quando $t \rightarrow \infty$ garante que o valor de D seja estatisticamente representativo, ou seja, trabalhamos com o limite termodinâmico.

Esta relação foi primeiramente derivada por Einstein (1905). É interessante notar que, enquanto D é um coeficiente de transporte macroscópico, $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle$ têm uma interpretação microscópica: é a distância quadrática média sobre a qual uma determinada molécula moveu-se em um intervalo de tempo t . Esta é, também, uma relação característica para um caminho aleatório, onde o deslocamento médio quadrático (MSD, do inglês *Mean-Square Displacement*) do caminhante torna-se uma função linear no tempo após um número suficientemente grande de passos aleatórios (HANSEN; MCDONALD, 2006).

Isto nos leva a imaginar como podemos medir D em uma simulação computacional. Para cada partícula i , medimos a distância percorrida em um tempo t , $\Delta \mathbf{r}_i(t)$,

e plotamos a média do quadrado destas distâncias como uma função do tempo:

$$\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{r}_i(t)^2. \quad (2.66)$$

Podemos ser mais específicos sobre o que significa o deslocamento de uma partícula em um sistema com condições periódicas de contorno. O deslocamento no qual estamos interessados pode ser dado pela integral no tempo da função que descreve a velocidade de uma determinada partícula (FRENKEL; SMIT, 1996):

$$\Delta \mathbf{r}(t) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt'. \quad (2.67)$$

De fato, existe uma relação que expressa o coeficiente de difusão diretamente em termos das velocidades das partículas. Para tanto, introduzimos a relação:

$$2D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \langle x^2(t) \rangle, \quad (2.68)$$

onde, por conveniência, consideramos apenas uma componente cartesiana do deslocamento quadrático médio. Se escrevermos $x(t)$ como a integral da componente x da velocidade de uma determinada partícula, obtemos:

$$\langle x^2(t) \rangle = \left\langle \left(\int_0^t \mathbf{v}_x(t') dt' \right)^2 \right\rangle = 2 \int_0^t \int_0^{t'} \langle \mathbf{v}_x(t') \mathbf{v}_x(t'') \rangle dt' dt'', \quad (2.69)$$

em que a quantidade $\langle \mathbf{v}_x(t') \mathbf{v}_x(t'') \rangle$ é chamada de função de auto-correlação da velocidade, que basicamente mede a correlação entre a velocidade da partícula no tempo t' e t'' (ZWANZIG, 1965). A função de auto-correlação da velocidade (VACF, do inglês *Velocity Autocorrelation function*) é uma propriedade de equilíbrio do sistema, já que descreve correlações entre velocidades em diferentes instantes de tempo ao longo de uma trajetória no equilíbrio (hipótese ergódica) (ALLEN; TILDESLEY, 1989).

Como propriedades de equilíbrio são invariantes perante um deslocamento no tempo, a VACF depende apenas da diferença entre os instantes de tempo t' e t'' . Portanto,

$$\langle \mathbf{v}_x(t') \mathbf{v}_x(t'') \rangle = \langle \mathbf{v}_x(t' - t'') \mathbf{v}_x(0) \rangle, \quad (2.70)$$

e podemos escrever a equação 2.68 como:

$$2D = \lim_{t \rightarrow \infty} 2 \int_0^t \langle \mathbf{v}_x(t - t'') \mathbf{v}_x(0) \rangle dt'', \quad (2.71)$$

de modo que,

$$D = \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_x(\tau) \mathbf{v}_x(0) \rangle d\tau, \quad (2.72)$$

onde $\tau = t - t''$. Desse modo, podemos relacionar o coeficiente de difusão D com a integral da função de auto-correlação da velocidade. Este tipo de dependência de um coeficiente de transporte com uma integral de uma função de auto-correlação é chamada de relação de Green-Kubo (GREEN, 1954; KUBO, 1957).

A difusão é uma propriedade de transporte crucial, refletindo o comportamento dinâmico dos fluidos. Moléculas de água na fase *bulk*, por exemplo, obedecem a um regime de difusão fickiano, onde o MSD varia linearmente com o tempo (MASHL et al., 2003; STRIOLO, 2006). Enquanto que para a água confinada em cavidades nanométricas (e.g., nanotubos de carbono) a difusão pode apresentar um comportamento extraordinariamente diferente (YE et al., 2011; SILVA, 2014).

2.2.2 Viscosidade

A viscosidade é uma importante propriedade na análise do comportamento dos líquidos, bem como do movimento de um fluido próximo a uma superfície sólida. Ela expressa a resistência a um *stress*, ou fluxo, e é uma medida das propriedades adesivas/coesivas ou friccionais do fluido (ATKINS; PAULA, 2013).

Sabemos que essa propriedade de transporte tem sua origem na fricção entre as partículas de um fluido que se movem à diferentes velocidades. Quando o fluido é forçado através de um tubo, por exemplo, ele normalmente move-se mais rápido próximo ao eixo axial e mais lento próximo às paredes do tubo (JOSEPH; ALURU, 2008). Além disso, algum *stress* (como uma diferença de pressão entre as duas extremidades do tubo, por exemplo) é necessário para vencer a fricção entre as camadas e manter o movimento do fluido.

Podemos considerar um fluxo de Couette (WENDL, 1999), onde um fluido se encontra entre duas placas, uma fixa e a outra com velocidade constante v , como mostrado na figura 2.5.

Se a velocidade da placa superior for suficientemente pequena, as partículas do fluido movem-se paralelas à esta, e suas velocidades variam linearmente de zero (superfície inferior) até v no topo. Neste caso, dizemos que o fluxo é newtoniano. Cada lâmina de fluido move-se mais rápido do que a imediatamente inferior, e a fricção entre elas dá origem a uma força que resiste ao movimento relativo entre as lâminas. Dessa forma, o fluido exerce uma força contrária ao movimento da placa superior. Assim, uma força externa é necessária para manter constante a velocidade

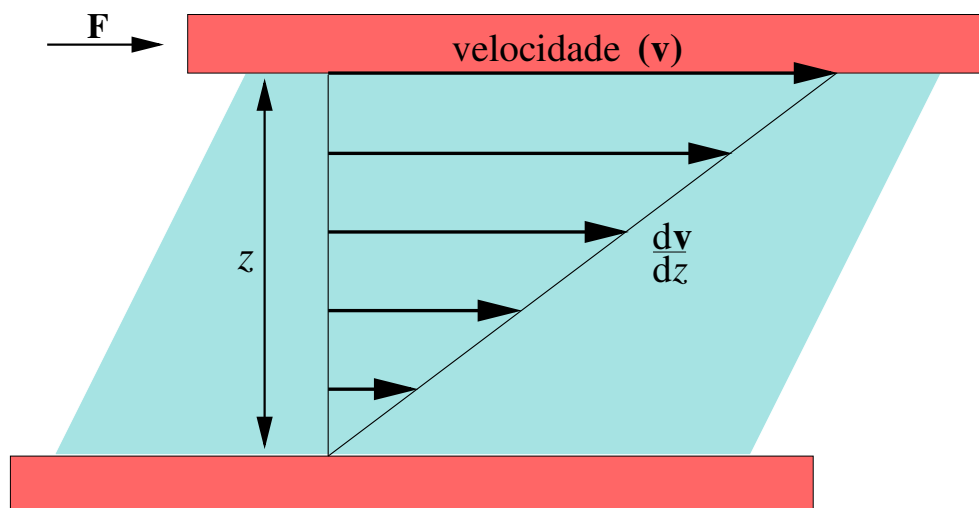


Figura 2.5: Deslocamento laminar de um fluido entre duas placas. A fricção entre o fluido e as fronteiras devido a uma força F leva a um gradiente da velocidade em relação à direção z . Quando a tensão F/A é diretamente proporcional à deformação dv/dz (perfil linear da velocidade), dizemos que o fluido é newtoniano.

da placa superior. A magnitude desta força é, portanto, proporcional à velocidade v e à área A , e inversamente proporcional à separação z entre as placas,

$$\mathbf{F} = \eta A \frac{dv}{dz}, \quad (2.73)$$

onde a constante de proporcionalidade η é o coeficiente de viscosidade. A razão F/A é a tensão tangencial necessária para manter o deslocamento da placa superior, ou seja, a tensão é proporcional à taxa de variação espacial da velocidade (MUNSON et al., 2013). A unidade do coeficiente de viscosidade, segundo o Sistema Internacional de Unidades (SI), é $\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ou $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

2.2.3 Determinação da viscosidade em uma simulação

Existem alguns métodos disponíveis para determinarmos a viscosidade de um fluido em uma simulação de dinâmica molecular. Entre eles, podemos destacar as simulações de dinâmica molecular fora do equilíbrio (NEMD, do inglês *Nonequilibrium Molecular Dynamics*) e de dinâmica molecular em equilíbrio (EMD, do inglês *Equilibrium Molecular Dynamics*). Veremos, a seguir, como são implementadas cada uma delas e qual a relação entre custo computacional e precisão.

2.2.3.1 Dinâmica molecular fora do equilíbrio

A teoria da resposta linear relaciona um fluxo \mathbf{j} (e.g., de matéria, energia ou momento) com uma força ou campo E , que normalmente é um gradiente de alguma propriedade (e.g., temperatura, velocidade do fluxo). A constante de proporcionalidade é o correspondente coeficiente de transporte κ :

$$\mathbf{j} = -\kappa E, \quad (2.74)$$

onde o fluxo é definido como o valor da quantidade transportada por unidade de tempo através de uma área perpendicular à direção do fluxo (EVANS; MORRIS, 2008). Em geral (e.g., em meios anisotrópicos), as direções de \mathbf{j} e E não são necessariamente colineares (SADUS, 1999). Desse modo a natureza vetorial dessas grandezas têm de ser levadas em conta e κ torna-se um tensor. Em fluidos isotrópicos, no entanto, podemos usar a forma escalar da equação 2.74.

Coeficientes de transporte podem ser calculados através de simulações de dinâmica molecular fora do equilíbrio. Nesse método, uma perturbação E é aplicada para, logo depois, tomarmos a média sobre ensembles do fluxo \mathbf{j} resultante (BROWN; CLARKE, 1986). A razão entre o fluxo e o campo leva ao coeficiente de transporte κ .

O coeficiente de viscosidade conecta um campo (perfil laminar de velocidade) com um fluxo de momento linear transversal (ATKINS; PAULA, 2013). Esse campo é um gradiente de uma componente da velocidade do fluido (e.g., direção x) com relação à outra direção (e.g., direção z), $\partial v_x / \partial z$. O fluxo de momento $\mathbf{j}_z(\mathbf{p}_x)$ é colinear ao campo, ou seja, é a componente x do momento \mathbf{p}_x transportado na direção z em um intervalo de tempo e por uma dada área. O fluxo \mathbf{j} também pode ser pensado como uma componente não-diagonal do tensor de *stress* (HANSEN; MCDONALD, 2006). O coeficiente de proporcionalidade é a viscosidade η ,

$$\mathbf{j}_z(\mathbf{p}_x) = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z}. \quad (2.75)$$

2.2.3.2 Dinâmica molecular no equilíbrio

Podemos, ainda, determinar a viscosidade através de uma simulação de dinâmica molecular no equilíbrio, fazendo uso das relações de Green-Kubo (GREEN, 1954; KUBO, 1957). Neste caso, o coeficiente de viscosidade η é dado pela integral da função de auto-correlação das componentes não-diagonais do tensor de pressão

$\mathbf{P}_{\alpha\beta}$,

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \mathbf{P}_{\alpha\beta}(t) \mathbf{P}_{\alpha\beta}(0) \rangle dt, \quad (2.76)$$

onde

$$\mathbf{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{i\alpha} \mathbf{p}_{i\beta}}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij\alpha} \mathbf{F}_{ij\beta} \right) \quad \alpha \neq \beta, \quad (2.77)$$

sendo m_i a massa do átomo i , $\mathbf{p}_{i\alpha}$ a componente α do momento linear, $\mathbf{r}_{ij\alpha}$ a componente α do vetor \mathbf{r}_{ij} separando os átomos i e j , e $\mathbf{F}_{ij\beta}$ a componente β da força exercida sobre o átomo i pelo átomo j (ALLEN; TILDESLEY, 1989).

A quantidade $\mathbf{P}_{\alpha\beta}$ nas equações de Green-Kubo é a soma de um termo cinético e um termo potencial. Existem, conseqüentemente, três contribuições distintas para a viscosidade: um termo puramente cinético, correspondente ao transporte de momento via deslocamento das partículas; um termo puramente potencial, proveniente das forças de interação entre as partículas (transporte colisional); e um termo cruzado (HANSEN; MCDONALD, 2006). Para densidades no estado gasoso, o termo cinético é dominante, enquanto que para densidades de líquidos, o termo potencial é mais influente (HAILE, 1997).

O negativo de $\mathbf{P}_{\alpha\beta}$ é chamado de tensor de *stress*. Estas quantidades são propriedades do conjunto de partículas que formam a amostra, propriedades do sistema como um todo. Desse modo, não é possível tomarmos a média sobre as N partículas do sistema. Conseqüentemente, o cálculo de η está sujeito a uma imprecisão maior do que o coeficiente de difusão D . É possível aumentar a precisão do cálculo da viscosidade tomando a média sobre as diferentes componentes ($\alpha\beta = xy, yz, zx$) do tensor de *stress* $\mathbf{P}_{\alpha\beta}$.

As equações de Green-Kubo são amplamente utilizadas na determinação de coeficientes de transporte, em parte devido à simplicidade de implementação (ALFE; GILLAN, 1998), em parte devido ao pequeno desvio médio dos valores encontrados (BALASUBRAMANIAN; MUNDY; KLEIN, 1996). Por outro lado, o custo computacional, devido as muitas integrais a serem resolvidas, é elevado se comparado a métodos NEMD (SIRK; MOORE; BROWN, 2013). Mesmo assim, a precisão dos resultados encontrados através das relações de Green-Kubo nos levou a escolher as simulações EMD para determinarmos as propriedades de transporte neste trabalho.

2.3 Código computacional e parâmetros de simulação

Todos os cálculos foram efetuados no programa de simulação LAMMPS (do inglês, *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), um código de Dinâmica Molecular clássica desenvolvido para permitir simulações de sistemas com um grande número N de partículas. O desempenho do programa está diretamente ligado ao número de processadores disponíveis, já que utiliza computação paralela. As simulações foram implementadas em computadores SGI® ALTIX XE340 (processadores Intel®) do Centro de Processamento de Alto Desempenho (CPAD) da UFSM e em computadores SGI® ALTIX 8400LX e IBM® P750 do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) em São Paulo. O *software* aberto VMD (do inglês, *Visual Molecular Dynamics*) foi utilizado na visualização das trajetórias dos átomos.

Os sistemas foram previamente relaxados e termalizados no ensemble NpT ou NVT , dependendo da geometria, com temperatura $T = 300$ K e pressão $P = 1$ atm controladas por termostatos e barostatos de Nosé-Hoover (NOSE, 1983; HOVER, 1985; MELCHIONNA; CICCOTTI; HOLIAN, 1993). Sendo realizados acoplamentos a cada 100 fs para o controle da temperatura e 1000 fs para a pressão.

As equações de movimento foram integradas através do algoritmo de Verlet a cada 1 fs (*time step*). Condições periódicas de contorno foram utilizadas para reduzir efeitos de superfície. Interações regidas pelo potencial de Lennard-Jones e de Coulomb foram truncadas utilizando um raio de corte de 12 Å.

3 RESULTADOS

Apresentaremos, a seguir, os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular para as propriedades de transporte da água. Logo após, discutiremos a influência do confinamento sobre essas propriedades.

3.1 Modelos de água

As propriedades da água desempenham papel fundamental em diversos processos biológicos, químicos e físicos. Contudo, apesar de inúmeros trabalhos experimentais com sistemas aquosos, a possibilidade de se estudar estes sistemas em novas situações é de interesse científico e prático. Neste sentido, simulações computacionais representam uma ferramenta útil que podem ser aplicadas para validar modelos de sistemas físicos comparando seus resultados com dados experimentais. A qualidade de um modelo pode ser medida pela sua capacidade de determinar, também, propriedades para as quais não tenha sido parametrizado. Isso mostra o quão geral pode ser um modelo.

Em simulações de dinâmica molecular, existem muitas alternativas para modelarmos o comportamento da água, o que, de certa forma, reflete a dificuldade de determinarmos todas as suas diversas propriedades. Dada a importância da água, podemos encontrar muitos estudos com simulações computacionais a respeito (VEGA; ABASCAL, 2011).

Entre os modelos de água mais utilizados podemos citar o SPC/E (do inglês, *extended simple point charge*), um modelo de três sítios de cargas pontuais proposto por Berendsen, Grigera e Straatsma (1987) e as variações do modelo TIP4P, modelo com quatro sítios desenvolvido por Jorgensen et al. (1983), ambos há mais de 25 anos atrás.

Recentemente, o estudo do diagrama de fases da água levou a algumas parametrizações do modelo TIP4P. Uma delas deu origem ao modelo TIP4P/2005 (ABASCAL; VEGA, 2005). Este modelo têm apresentado grande precisão na determinação de várias propriedades à diferentes condições termodinâmicas (PI et al., 2009; VEGA et al., 2009).

Outro modelo recentemente desenvolvido também têm apresentado bons resultados para propriedades dinâmicas da água. Diferente dos outros, o modelo flexível SPC/Fw (WU; TEPPER; VOTH, 2006) permite a variação tanto das distâncias de ligação de equilíbrio da água, quanto dos ângulos.

O estudo do impacto da introdução destes graus de liberdade no sistema, bem como dos diferentes parâmetros adotados em cada campo de força, fornece um panorama necessário para determinarmos o modelo mais indicado para a sequência deste trabalho.

Na tabela 3.1 podemos encontrar alguns parâmetros dos modelos utilizados em nossas simulações.

Tabela 3.1: Parâmetros dos campos de força de água utilizados neste trabalho. A distância entre os sítios do oxigênio e do hidrogênio é r_{OH} . O ângulo formado entre hidrogênio, oxigênio e outro átomo de hidrogênio é dado por θ_{HOH} . O sítio de Lennard-Jones é localizado sobre o átomo de oxigênio com parâmetros σ e ϵ . As cargas do oxigênio e hidrogênio são q_O e q_H , respectivamente. Os modelos TIP4P posicionam uma carga negativa em um ponto M a uma distância d_{OM} do oxigênio ao longo do bissetor H-O-H.

Modelo	r_{OH} (Å)	θ_{HOH} (°)	σ (Å)	ϵ ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	q_O (e)	q_H (e)	d_{OM} (Å)
SPC/E	1,0	109,47	3,1655	0,15535	-0,8476	0,4238	0
SPC/Fw	1,012	113,24	3,1655	0,15535	-0,820	0,410	0
TIP4P/2005	0,9572	104,52	3,1589	0,18520	-1,1128	0,5564	0,1546

Uma característica comum à maioria dos modelos de água é a dificuldade em descrever simultaneamente suas propriedades de transporte, como o coeficiente de difusão e a viscosidade. Segundo Harris e Woolf (1980), o valor experimental do coeficiente de difusão da água é de $2,3 \times 10^{-9}$ m²/s. Mas simulações de dinâmica molecular com o modelo SPC/E, apresentam valores até 20% maiores para D , enquanto que o mesmo modelo pode subestimar em mais de 20% o coeficiente de viscosidade (RAABE; SADUS, 2012).

Tendo em vista esta dificuldade, nossa primeira preocupação é com a escolha adequada do modelo de água a ser empregado neste trabalho. Desta forma, começamos pelo estudo das propriedades de transporte da água *bulk*. A partir da avaliação dos dados deste estudo, podemos escolher qual modelo utilizaremos nas simulações da água confinada.

3.2 Determinação do coeficiente de difusão e densidade da água

Nesta seção, mostraremos nossos resultados para o coeficiente de difusão e a densidade da água *bulk*, utilizando os modelos mostrados na tabela 3.1. O sistema em estudo consiste, basicamente, em uma caixa cúbica com 1981 moléculas de água, onde aplicamos condições periódicas de contorno nas três direções.

Para calcular o coeficiente de difusão da água *bulk*, utilizamos a equação 2.65, onde o livre caminho médio percorrido pelas moléculas de água cresce linearmente

com o tempo. O coeficiente de difusão é, então, obtido calculando-se a inclinação dessa reta.

A simulação é dividida em duas partes. Primeiramente, após 15×10^9 passos no *ensemble* isocórico-isobárico (NpT), com *time step* de 1 fs, calculamos a densidade da água *bulk* para cada modelo. Com os dados da densidade, passamos então a fase da coleta de dados no *ensemble* canônico (NVT), onde o volume e a temperatura (300 K) são mantidos fixos através de termostatos de Nosé-Hoover. Nesta etapa, são mais 15×10^9 passos, onde podemos contabilizar as propriedades de interesse da água. Na tabela 3.2 podemos conferir nossos resultados para o coeficiente de difusão de alguns modelos de água.

Tabela 3.2: Coeficiente de difusão e densidade para diferentes modelos de água.

Modelo	D ($\times 10^{-9}$ m ² /s)	ρ (g/cm ³)
SPC/E	2,72	0,999
SPC/Fw	2,46	1,003
TIP4P/2005	2,18	0,996
Exp.	2,30	0,997

Ao calcularmos D utilizando o modelo SPC/E, encontramos um valor ($2,72 \times 10^{-9}$ m²/s) 15% acima do valor experimental, mas em acordo com outras simulações de dinâmica molecular utilizando o mesmo modelo (SPOEL; MAAREN; BERENDSEN, 1998; MARK; NILSSON, 2001). Além disso, encontramos para este modelo uma densidade de 0,999 g/cm³, em acordo com o trabalho de Sanz et al. (2004).

Não existem, na literatura, muitos resultados disponíveis para o modelo flexível SPC/Fw. Mas sabe-se que este modelo apresenta bons valores para o coeficiente de difusão. Devido ao acréscimo nos graus de liberdade, variação nos ângulos H-O-H e distâncias O-H, precisamos aumentar o raio de corte das interações de longo alcance, e considerarmos simulações mais longas para que o sistema atinja o equilíbrio. Além disso, precisamos considerar um *time step* de 0,5 fs a fim de contabilizar as vibrações intramoleculares. Tudo isso contribui para que as simulações com este modelo demandem mais processadores e tempo computacional.

Após simulações de 15 ns com o modelo SPC/Fw, encontramos uma densidade de 1,003 g/cm³, em excelente acordo com o trabalho de Wu, Tepper e Voth (2006). Como já observado pelo grupo de Wu, aparentemente, a introdução de flexibilidade nos modelos permite uma estrutura mais densa de moléculas de água. Já para o coeficiente de difusão, encontramos $D = 2,46 \times 10^{-9}$ m²/s, valor sensivelmente superior ao encontrado por Raabe e Sadus (2012).

Ao utilizarmos o modelo TIP4P/2005, encontramos uma densidade para a

água *bulk* de $0,996 \text{ g/cm}^3$, em bom acordo com o trabalho original de Abascal e Vega (2005) e praticamente idêntico ao valor experimental de $0,997 \text{ g/cm}^3$ (KELL, 1967). Encontramos, ainda, um coeficiente de difusão de $D = 2,18 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, valor também muito próximo ao encontrado por Abascal e Vega (2005).

A variação entre os coeficientes de difusão encontrados para os três modelos é de até 20%. Isso mostra que a determinação das propriedades de transporte da água em uma simulação de dinâmica molecular é sensível à escolha do campo de força. Portanto, este estudo sistematizado dos modelos a serem empregados neste trabalho se mostra indispensável.

3.3 Determinação do coeficiente de viscosidade da água

Passamos agora, ao cálculo da viscosidade da água *bulk*. Como já mencionamos no capítulo anterior, para a determinação desta propriedade de transporte, utilizaremos as relações de Green-Kubo (GREEN, 1954; KUBO, 1957). Este método consiste, basicamente, em encontrar os elementos não-digonais do tensor de pressão do sistema (equação 2.77), para então tomar a integral da função de auto-correlação temporal entre eles (equação 2.76).

Os coeficientes de viscosidade mostrados na figura 3.1, são obtidos através de médias de três simulações independentes, com diferentes configurações iniciais. Além disso, o valor absoluto da viscosidade é uma média dos valores encontrados ao longo da simulação, tomados a partir do momento em que as funções de auto-correlação não apresentam variações consideráveis.

Nestas simulações, utilizamos um sistema com 1981 moléculas de água. Estudamos três modelos distintos para comparação dos resultados. Estes dados foram obtidos após simulações de 15 ns no *ensemble* canônico, com temperatura constante de 300 K.

O modelo SPC/E apresenta um coeficiente de viscosidade médio de $0,646 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, quase 30% menor que o valor de $0,892 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ obtido experimentalmente por Harris e Woolf (2004). O desvio padrão da viscosidade para este modelo é de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Por outro lado, encontramos, para o modelo SPC/Fw, $\eta = 0,762 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, com desvio padrão de $7 \times 10^{-3} \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Ao propor este modelo, Wu, Tepper e Voth (2006) encontraram uma viscosidade de $0,75 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ para um sistema com 216 moléculas de água. Além do mais, o modelo SPC/Fw apresenta desempenho superior ao SPC/E com relação à viscosidade da água *bulk*, subestimando em menos de 15% o valor experimental. Porém, podemos perceber que o erro estatístico associado ao modelo

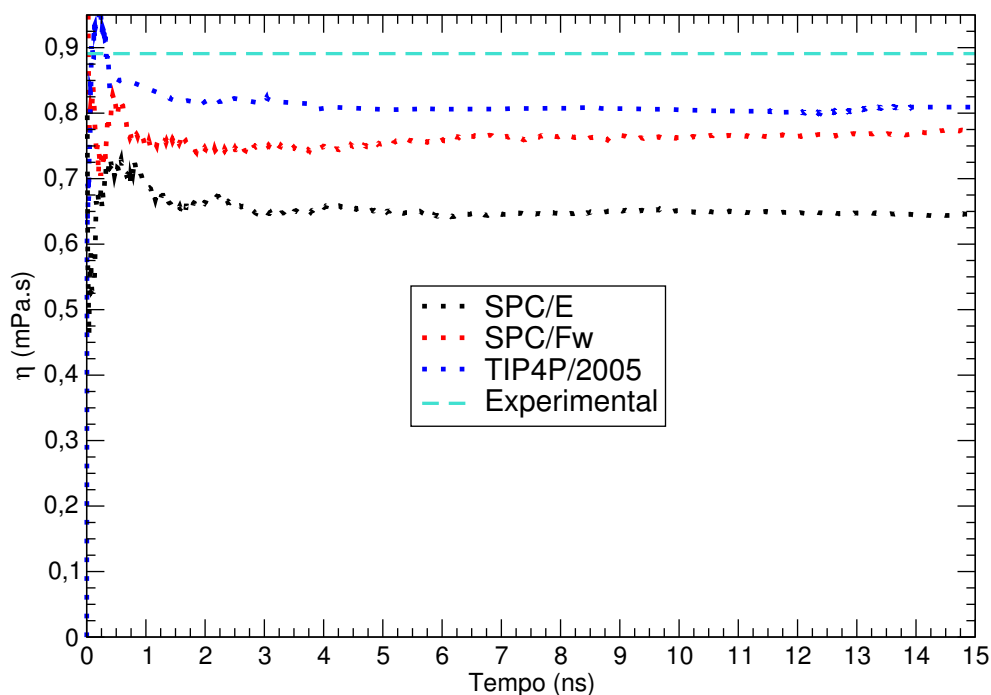


Figura 3.1: Viscosidade da água ao longo das simulações com diferentes modelos, com a temperatura mantida em 300 K. A linha tracejada representa o valor experimental de 0,892 mPa·s (HARRIS; WOOLF, 2004).

também é maior.

Por fim, podemos observar no gráfico da figura 3.1, que o modelo rígido com quatro sítios, TIP4P/2005, apresenta o valor de viscosidade mais próximo ao experimental. De fato, com uma viscosidade média de 0,810 mPa·s e desvio padrão de $1,5 \times 10^{-3}$ mPa·s, o modelo subestima em 9% o valor experimental. Porém, Gonzalez e Abascal (2010) simularam caixas com 500 moléculas de água utilizando o mesmo modelo e chegaram a uma viscosidade de 0,85 mPa·s. Esta diferença pode ser explicada pelo uso de diferentes parâmetros de simulação, como o método utilizado para resolver as interações de longo alcance, tempo de simulação e uma leve variação na temperatura, de 298 para 300 K. Além disso, no trabalho de Gonzalez e Abascal, as viscosidades para diferentes modelos de água são superestimadas em relação a literatura, isto pode se refletir como uma tendência em seus resultados para o modelo TIP4P/2005.

Mesmo adotando condições periódicas de contorno em todas as simulações, a quantidade de moléculas de água na célula primitiva poderia afetar os resultados para a viscosidade da água *bulk*. Para termos certeza de que este não é um fator determinante no cálculo da viscosidade, simulamos sistemas com diferentes quantidades de moléculas para cada modelo estudado neste trabalho.

Podemos verificar na figura 3.2 que, mesmo ao considerarmos mais moléculas, a viscosidade da água não apresenta variação significativa. Portanto nossos dados iniciais para a viscosidade da água *bulk*, referentes a uma célula primitiva

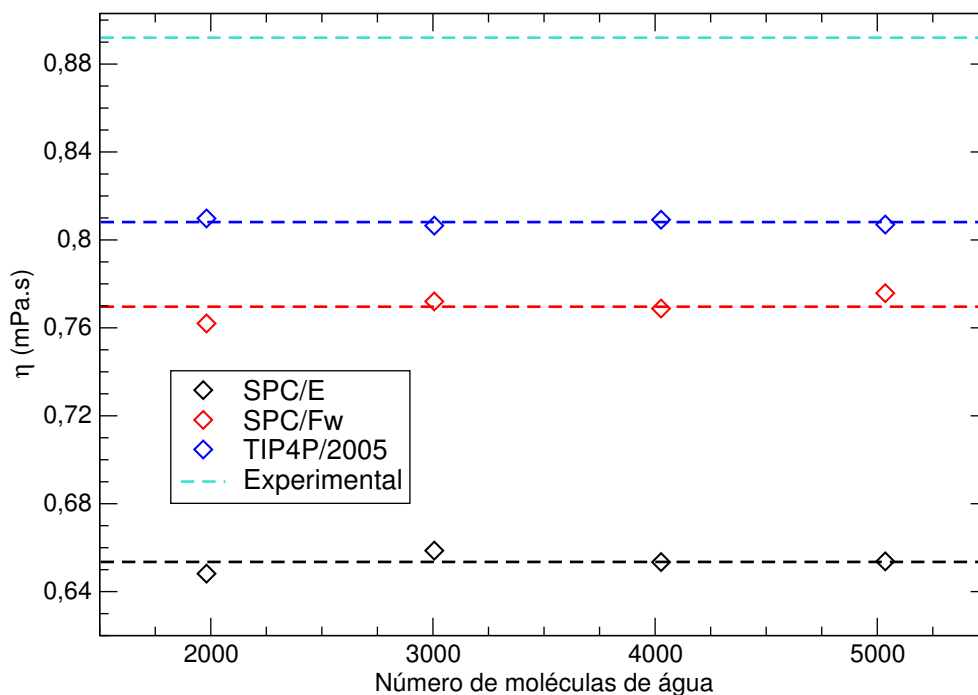


Figura 3.2: Variação da viscosidade para diferentes quantidades de moléculas de água dentro da célula primitiva de simulação, a 300 K. As linhas tracejadas em preto, vermelho e azul representam as médias entre os valores para cada modelo, enquanto a linha em turquesa representa o valor experimental para a viscosidade da água (HARRIS; WOOLF, 2004).

cúbica com 1908 moléculas, estão em bom acordo com a viscosidade média para diferentes quantidades de moléculas. Em especial, o modelo TIP4P/2005 apresentou os valores com menores desvios da média.

Tendo em vista o bom desempenho do modelo TIP4P/2005 frente aos outros, optamos por empregar este modelo no estudo das propriedades da água confinada, especialmente na determinação da viscosidade.

3.4 Água confinada em nanotubos de carbono

O transporte de fluidos em nanoescala está presente em muitos processos inerentes à vida. Água, prótons e íons são transportados através de membranas celulares por canais de proteínas de tamanho nano e até subnanométrico (HILLE, 2001). Estes canais têm em comum regiões com estreitos poros hidrofóbicos, que possibilitam a filtragem de íons.

Neste sentido, o confinamento de água em nanotubos de carbono funciona como um bom modelo para investigarmos fenômenos de transporte de massa em ambientes hidrofóbicos. A compreensão dos mecanismos envolvidos neste transporte pode facilitar sua aplicação em diversas áreas, como produção e armazena-

mento de energia e separação seletiva de íons (PARK; JUNG, 2014).

Para o estudo das propriedades da água confinada é necessário conhecermos a quantidade de moléculas de água que podem entrar em um NTC. Muitos trabalhos utilizam simulações de dinâmica molecular para encontrar esta quantidade. Nestas simulações, os autores imergem NTCs em uma caixa de água *bulk* com densidade constante, permitindo a penetração das moléculas de água no interior do nanotubo. Após um determinado tempo de simulação, observa-se que a quantidade de moléculas dentro do poro permanece constante. Ye et al. (2011) utilizaram este método e seus dados são mostrados na tabela 3.3. Zhang et al. (2011) e Silva (2014) obtiveram resultados muito próximos para o número de moléculas de água que podem preencher a cavidade de NTCs com diferentes diâmetros.

Tabela 3.3: Número de moléculas de H_2O dentro de cada NTC com diferentes tamanhos. Os dados da tabela foram retirados do trabalho de Ye et al. (2011).

Quiralidade	Diâmetro (Å)	Comprimento (Å)	Moléculas de H_2O
(6,6)	8,14	2361,13	862
(7,7)	9,50	1234,06	901
(8,8)	10,84	683,74	908
(9,9)	12,20	506,66	908
(10,10)	13,56	371,39	900
(11,11)	14,92	292,68	913
(12,12)	16,28	226,28	901
(16,16)	21,70	110,68	911
(20,20)	27,12	103,30	1440
(24,24)	32,54	98,38	2111
(30,30)	40,68	88,54	3115
(40,40)	54,24	78,70	5221

Neste trabalho, adotamos os dados da tabela 3.3 como ponto de partida para o cálculo das propriedades estruturais e dinâmicas da água dentro de NTCs. Assim, poupamos tempo computacional e podemos focar nossos esforços na investigação do comportamento da água confinada.

3.4.1 Propriedades estruturais

A princípio, o preenchimento espontâneo de água em cavidades como os NTCs parece ser contraintuitivo. O mecanismo que possibilita a estabilidade da água

dentro desse ambiente hidrofóbico têm sido estudado calculando-se a energia livre da água confinada em relação ao seu *bulk*, separando a contribuição entálpica e entrópica.

Hummer, Rasaiah e Noworyta (2001) foram os primeiros a sugerir a predominância da componente entrópica na energia livre favorável da água confinada em um NTC (6,6), onde as HBs permitem uma configuração unidimensional (linha) das moléculas de água. A rotação destas moléculas ao redor da linha formada pelas HBs aumenta a entropia rotacional significativamente em relação à estrutura tetraédrica da água *bulk*.

Podemos ver na figura 3.3 a configuração das moléculas de água dentro de um NTC (6,6) após 30 ns de simulação, onde utilizamos o modelo de água TIP4P/2005.

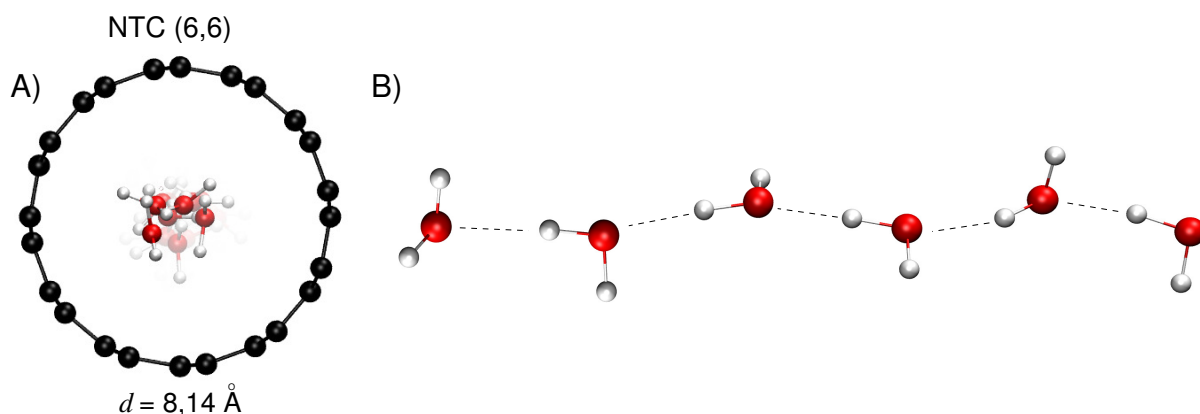


Figura 3.3: Podemos observar em A) uma vista frontal da configuração no equilíbrio das moléculas de água confinadas em um NTC (6,6) com 8,14 Å de diâmetro e em B) uma vista lateral da estrutura unidimensional formada pelas moléculas de água, onde as linhas pontilhadas representam as HBs. Utilizamos, nesta simulação, o modelo de água TIP4P/2005.

Pascal, Goddard e Jung (2011) aprofundaram as considerações termodinâmicas sobre as cadeias formadas pela água dentro de NTCs de tamanhos maiores e mostraram que o comportamento termodinâmico da água confinada está intimamente relacionado à estrutura assumida pela água dentro destes poros hidrofóbicos. Em particular, dentro de NTCs (8,8) e (9,9), com diâmetros (d) de 10,84 e 12,2 Å, respectivamente, as moléculas de água formam estruturas pentagonais e hexagonais rígidas (como no gelo) que são energeticamente muito estáveis devido ao aumento no número médio de ligações de hidrogênio em relação à água *bulk*.

Para outros tamanhos, diâmetros maiores que 12,2 Å e menores que 10,84 Å, a energia livre favorável ao preenchimento espontâneo do NTC é guiada pela contribuição entrópica, já que a contribuição entálpica é desfavorável devido ao número reduzido de HBs por molécula. Esse aumento na entropia deve-se aos graus de liberdade rotacionais e translacionais extras proporcionados pela diminuição no número médio de HBs, o que resulta em menos vínculos, e também à densidade reduzida

dentro do nanoporo (SILVA, 2014).

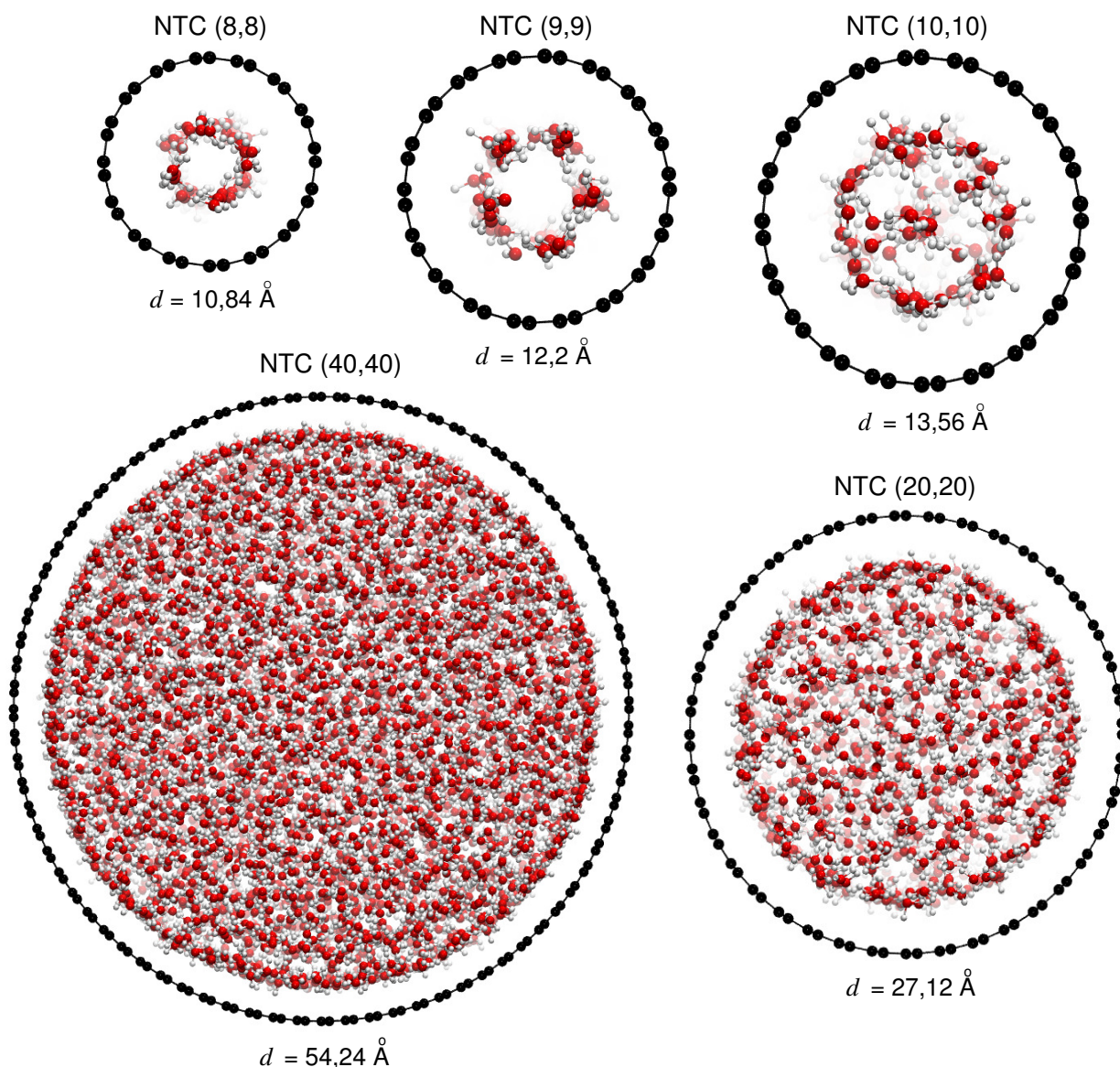


Figura 3.4: Visão frontal (plano radial) das configurações de equilíbrio da água confinada em NTCs com diferentes diâmetros.

Na figura 3.4 podemos observar as configurações de equilíbrio da água dentro de NTCs com diferentes diâmetros, após 30 ns de simulações.

Pascal, Goddard e Jung (2011) ainda utilizaram um modelo de água *coarse-grained* para mostrar que o preenchimento espontâneo e os fenômenos termodinâmicos associados têm sua origem na capacidade da água em realizar ligações de hidrogênio.

Por fim, podemos observar nas figuras 3.3 e 3.4 que as configurações de equilíbrio encontradas neste trabalho estão em acordo com as encontradas na literatura (BABU; SATHIAN, 2011; PASCAL; GODDARD; JUNG, 2011). Esta é mais uma indi-

cação de que estamos descrevendo corretamente o sistema água-NTC.

3.4.2 Determinação do coeficiente de difusão da água confinada

O estudo das propriedades dinâmicas da água dentro de NTCs começa pela determinação do coeficiente de difusão. Como já vimos no primeiro capítulo, o coeficiente de difusão da água confinada é afetado pelo diâmetro do nanotubo. Para nanotubos maiores, a difusão tende ao valor da água *bulk*.

Para calcularmos o coeficiente de difusão da água, utilizamos as relações de Einstein (equação 2.65). Inicialmente simulamos o sistema água-NTC durante 15 ns no ensemble NpT , fase conhecida como termalização, para depois coletarmos os dados do livre caminho médio percorrido pelas partículas em uma simulação de 15 ns no ensemble NVT . Com esses dados, podemos então plotar o gráfico do livre caminho médio pelo tempo e determinar D .

Os resultados mostrados na figura 3.5 referem-se ao coeficiente de difusão axial, que é medido apenas na direção axial do nanotubo, já que a componente radial do coeficiente de difusão da água confinada nestes ambientes é desprezível (LIU et al., 2005).

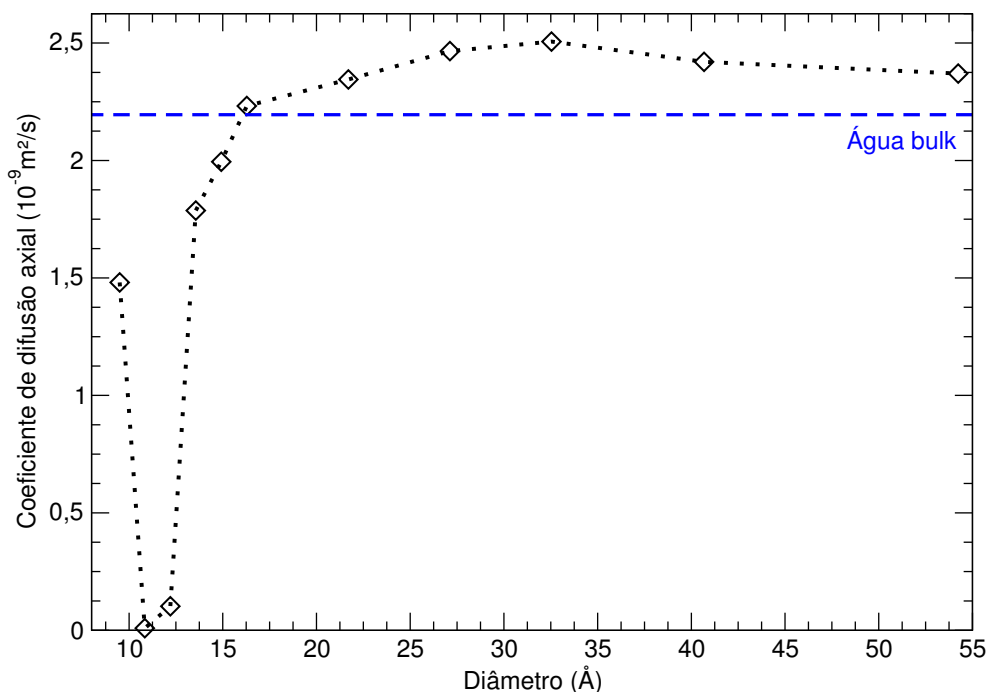


Figura 3.5: Variação do coeficiente de difusão da água confinada em relação ao diâmetro do NTC para o modelo TIP4P/2005. A linha pontilhada é apenas uma interpolação entre os pontos. Já a linha tracejada representa o valor de D para a água *bulk*.

Nestas simulações, utilizamos o modelo parametrizado de água TIP4P/2005,

devido aos bons resultados encontrados no capítulo anterior para a água *bulk*. Além disso, Abascal e Vega (2005) mostraram que este modelo reproduz qualitativamente o diagrama de fases da água *bulk*, o que é particularmente interessante para o caso da água confinada em NTCs estreitos, com 10,8 e 12,2 Å de diâmetro, por exemplo. Nestas condições, a água assume estruturas rígidas semelhantes à fase gelo e o fato do TIP4P/2005 apresentar bons resultados para as propriedades da água em diferentes condições de temperatura e pressão, o que caracteriza o estado da água, torna o modelo ideal para os objetivos deste trabalho.

Não é de conhecimento dos autores o estudo das propriedades dinâmicas da água confinada em NTCs utilizando o modelo TIP4P/2005. Logo, os resultados aqui apresentados podem contribuir para o estudo do impacto da escolha do modelo de água na determinação destas propriedades.

No gráfico da figura 3.5, observamos que, para NTCs com $d < 16,2$ Å, o coeficiente de difusão é menor do que o encontrado na água *bulk*. Nos casos dos NTCs (8,8) e (9,9) particularmente, um comportamento anômalo com baixa mobilidade é observado devido à estrutura rígida assumida pelas moléculas de água, como na fase gelo. Dentro destes NTCs, o confinamento desempenha um papel fundamental levando a uma redução em D , já que as moléculas não podem difundir na direção axial livremente.

Dentro de NTCs com $d > 16,2$ Å o coeficiente de difusão é maior do que na água *bulk* e atinge o valor máximo em $d = 32,5$ Å. Para estes nanotubos, Farimani e Aluru (2011) mostraram que o aumento na difusão deve-se à contribuição da camada externa de água, em contato com as paredes do nanotubo, onde o número de HBs é reduzido, e também à existência de uma região, no centro do nanotubo, onde a difusão é semelhante a da água *bulk*. Para NTCs com diâmetros maiores que 32,5 Å, D decresce de seu valor máximo tendendo ao valor da água *bulk*.

Nossos resultados para a difusão da água dentro de poros hidrofóbicos de NTCs sustentam a utilização do modelo de água TIP4P/2005, de modo que estão em acordo com os resultados encontrados por Ye et al. (2011), Farimani e Aluru (2011) e Silva (2014), mesmo utilizando modelos diferentes. Por outro lado, a partir da próxima sessão, iniciamos uma investigação do comportamento da viscosidade da água confinada em NTCs, haja visto a íntima relação entre estas propriedades de transporte e sua influência em diversas aplicações tecnológicas.

3.4.3 Determinação da viscosidade da água confinada

Como já foi dito, o estudo das propriedades de transporte da água confinada em NTCs pode contribuir na compreensão da dinâmica destes sistemas, possibilitando aperfeiçoamentos em aplicações como separação e dessalinização da água e geração e armazenamento de energia. A partir disso, propomos uma investigação da dependência da viscosidade com alguns fatores intrínsecos ao sistema água-NTC, bem como o impacto da escolha de alguns parâmetros na determinação desta propriedade em simulações de dinâmica molecular.

Ao estudar algumas propriedades de transporte, entre elas a viscosidade, da água dentro de NTCs, Liu et al. (2005) deram início a uma discussão acerca do comportamento de η em relação ao diâmetro do nanotubo. Como vimos no primeiro capítulo, não há consenso na literatura quanto à forma com que a viscosidade varia conforme aumentamos ou diminuímos o diâmetro do NTC, nem quanto à magnitude desta propriedade.

Este trabalho se encaixa em uma tentativa de descrever ao menos qualitativamente este comportamento, contribuindo para o estudo das propriedades de transporte de fluidos confinados.

Como discutido no capítulo anterior, a viscosidade é uma propriedade coletiva do sistema, proveniente do deslizamento de camadas sucessivas de fluido, umas sobre as outras. Ou seja, precisamos ter cuidado para que o sistema em estudo possua ao menos uma camada de moléculas deslizando sobre a outra.

Já vimos também, que as moléculas de água, dentro de NTCs com menos de 13 Å de diâmetro, apresentam estruturas tubulares rígidas, no caso dos NTCs (8,8) e (9,9), e praticamente unidimensionais, no caso de NTCs (6,6). Assim sendo, praticamente não há como pensarmos em deslizamento de camadas de água nesses sistemas. Portanto, ao calcularmos a viscosidade, consideraremos apenas sistemas de água confinada em nanotubos com mais de 13 Å de diâmetro.

Assim como para a água *bulk*, também utilizamos as relações de Green-Kubo na determinação da viscosidade da água confinada em NTCs. Porém, neste caso, há uma diferença: as contribuições de cada componente do tensor de *stress* (pressão) não são mais proporcionais.

A viscosidade, dentro do formalismo de Green-Kubo, é um tensor com seis componentes: η_{xy} , η_{xz} , η_{yx} , η_{yz} , η_{zx} e η_{zy} , onde o primeiro elemento subscrito representa a direção da velocidade e o segundo a direção de cisalhamento. No caso de um fluido homogêneo, as seis componentes da viscosidade podem apresentar magnitudes semelhantes e o erro estatístico pode ser reduzido tomando a média sobre todas as componentes.

Mas dentro de NTCs com diâmetros menores que 30 Å, devido ao confina-

mento na direção radial (e.g., x e y), as componentes η_{xy} , η_{yx} , η_{zx} e η_{zy} são praticamente nulas, como mostrado na figura 3.6. Este comportamento já havia sido observado por Liu et al. (2005).

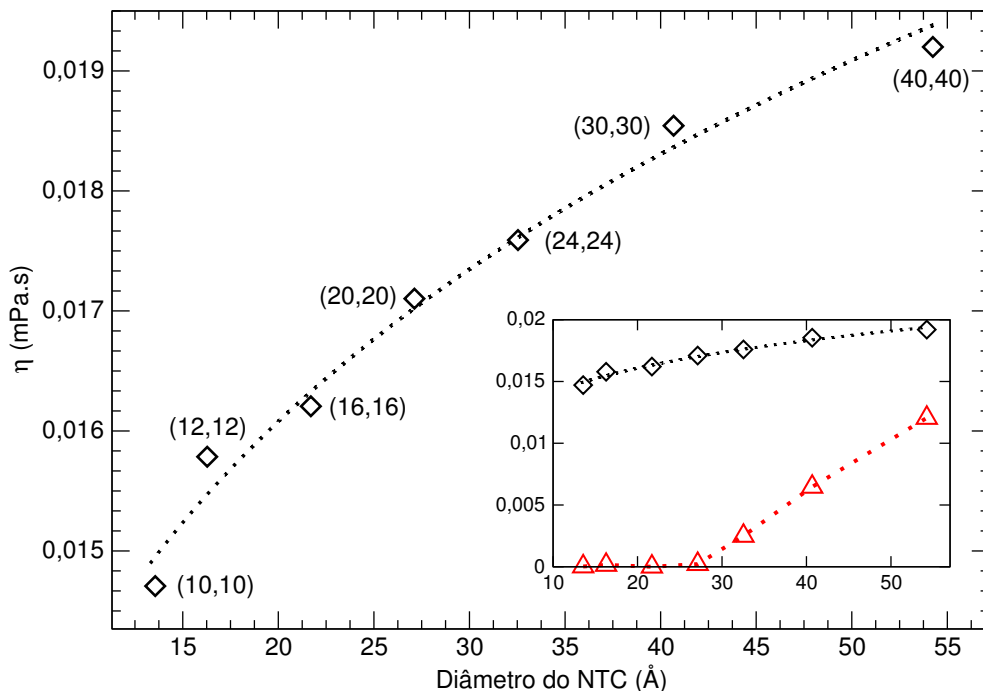


Figura 3.6: Viscosidade da água em relação ao diâmetro do NTC. Utilizamos o modelo TIP4P/2005 e a temperatura foi mantida a 300 K. No gráfico maior, os losangos representam a componente axial média do tensor de viscosidade e a linha pontilhada é uma curva de ajuste entre os pontos. No gráfico menor, com as mesmas unidades do gráfico maior, podemos ver uma comparação entre as médias das componentes axial (losangos) e radial (triângulos) do tensor de viscosidade. Entre parênteses estão as quiralidades de cada NTC.

Mesmo quando aumentamos o diâmetro do nanotubo, ainda há uma grande diferença entre as contribuições radial e axial do tensor de viscosidade da água. A partir de 30 Å de diâmetro, há um crescimento linear na componente radial, chegando a mais de 50% do valor da componente axial em 54 Å de diâmetro.

Por outro lado, a média das componentes η_{xz} e η_{yz} (viscosidade axial) diminui conforme diminuimos o diâmetro do NTC. Particularmente, a viscosidade da água diminui rapidamente para os tubos mais estreitos. De fato, em canais tão pequenos, as componentes radiais da viscosidade não têm significado físico: como o espaço é reduzido na direção radial, praticamente não há deslocamento das moléculas nesta direção e, conseqüentemente, não há fricção.

Em geral, no caso do confinamento nas direções x e y , o único deslocamento possível, e conseqüente fricção entre as moléculas de água, acontece na direção axial. Logo, as componentes η_{xz} e η_{yz} são as únicas capazes de representar uma quantidade física mensurável. Neste trabalho, consideramos a média destas duas componentes para descrever a viscosidade axial dos fluidos confinados em NTCs.

Nossos resultados mostram, ainda, que a viscosidade da água dentro de NTCs com até 54 Å de diâmetro, é uma ordem de grandeza menor do que a viscosidade da água *bulk*. Ou seja, a interação entre as moléculas de água e as paredes hidrofóbicas do NTC, principalmente para os tubos menores, parece enfraquecer a interação água-água, diminuindo consideravelmente a viscosidade da água confinada nestes ambientes.

Analisando o gráfico maior da figura 3.6, percebemos que η varia com a raiz quinta do diâmetro (d) do nanotubo, ou seja, $\eta \propto d^{\frac{1}{5}}$. Essa tendência também é observada no trabalho de Chen et al. (2008) e nos trabalhos de Thomas e McGaughey (2008) e Zhang et al. (2011). Porém, a discordância entre a magnitude da viscosidade da água dentro do nanotubo é grande.

Tanto Chen et al. (2008) quanto Thomas e McGaughey (2008) utilizam simulações fora do equilíbrio, impondo um fluxo de água dentro do NTC, para determinar a viscosidade do fluido. Mesmo utilizando métodos semelhantes, encontram resultados divergentes em 4 ordens de grandeza. Da mesma forma, Zhang et al. (2011) e Babu e Sathian (2011) utilizam o mesmo método (teoria de Eyring) para estimar a viscosidade da água confinada, porém enquanto o primeiro encontra um crescimento monotônico da viscosidade com o diâmetro do NTC, o segundo sugere um aumento abrupto da viscosidade para nanotubos com $d > 30$ Å.

Nosso trabalho baseia-se no cálculo da viscosidade sem a imposição de um fluxo, a não ser aquele que ocorre naturalmente devido à interação água-NTC. Ou seja, a cada passo da simulação as moléculas de água estão em equilíbrio dentro do poro. Desse modo, o valor da viscosidade determinado neste trabalho está livre de incertezas a respeito da intensidade do fluxo, provocado artificialmente, e seu impacto na fricção entre as moléculas de água e as paredes do nanotubo. Desta forma, o cálculo da viscosidade em uma simulação em equilíbrio parece o mais indicado para determinarmos com maior precisão o comportamento dessa propriedade.

Na tabela 3.4 são mostrados alguns resultados encontrados na literatura para a viscosidade da água confinada em NTCs. Podemos observar, claramente, uma discrepância entre os valores de diferentes trabalhos ao longo dos últimos anos. Essa diferença chega a mais de 4 ordens de grandeza entre os trabalhos de Chen et al. (2008) e Zhang et al. (2011), por exemplo. Nossos resultados apontam para valores intermediários da viscosidade da água dentro de NTCs.

O descompasso entre os resultados para a viscosidade da água confinada em NTCs, apresentando diferenças tanto qualitativas quanto quantitativas, aponta para uma lacuna na descrição hidrodinâmica destes sistemas. Um estudo mais aprofundado sobre o tema se faz necessário. Neste sentido, passamos ao estudo de alguns fatores que poderiam influenciar o comportamento da viscosidade.

Tabela 3.4: Comparação entre os valores encontrados na literatura para a viscosidade da água confinada em NTCs (10,10) e (20,20).

Quiralidade	η^a (mPa·s)	η^b (mPa·s)	η^c (mPa·s)	η^d (mPa·s)	η^e (mPa·s)
NTC (10,10)	$8,5 \times 10^{-5}$	0,64	0,03	$1,0 \times 10^{-4}$	0,014
NTC (20,20)	$5,0 \times 10^{-4}$	0,72	0,10	$3,0 \times 10^{-4}$	0,017

^a (CHEN et al., 2008)

^b (ZHANG et al., 2011)

^c (BABU; SATHIAN, 2011)

^d (XU et al., 2012)

^e Neste trabalho

3.4.4 Impacto da densidade na viscosidade da água confinada

Estudos mostram que a densidade da água varia consideravelmente quando confinada em NTCs, principalmente para nanotubos menores (SILVA, 2014). Este comportamento pode alterar significativamente suas propriedades de transporte.

Assim, passamos também à investigar como a viscosidade da água dentro dos nanotubos de carbono é influenciada pela variação na sua densidade. A análise desse tipo de comportamento pode ser útil para estudos experimentais onde fatores como a densidade podem influenciar os resultados.

Teoricamente, quanto mais moléculas de água dentro do canal, maior o número de colisões entre essas moléculas e maior a fricção, levando a uma elevação no coeficiente de viscosidade. Além disso, muitos trabalhos utilizam a densidade da água *bulk* em simulações de água confinada, ou então adotam densidades que não condizem com o processo natural de infiltração da água em NTCs. Dessa forma, este trabalho fornece um vislumbre do impacto destas considerações em uma simulação de água confinada em NTCs.

Primeiramente, devemos perceber que existe uma diferença entre o volume total V contido pelo nanotubo, e o volume efetivamente acessível às moléculas de água dentro do poro. Este último, chamado de volume efetivo (V_{ef}), deve levar em conta a interação repulsiva, da ordem de r^{-12} , entre as paredes hidrofóbicas do NTC e as moléculas de água, fenômeno que reduz consideravelmente V_{ef} , como visto na figura 3.4.

Definimos o volume efetivo V_{ef} como:

$$V_{ef} = \pi \cdot \left(\frac{d_{ef}}{2} \right)^2 \cdot l, \quad (3.1)$$

onde l é o comprimento do NTC e d_{ef} é o diâmetro efetivo, dado pela diferença entre

o diâmetro total do nanotubo, d , e o raio de Lennard-Jones, σ_{CO} ,

$$d_{\text{ef}} = d - \sigma_{CO}. \quad (3.2)$$

onde utilizamos $\sigma_{CO} = 3,28218 \text{ \AA}$, baseado no trabalho de Hummer et al. (2001).

Conhecendo V_{ef} e sabendo que cada molécula de água possui uma massa de aproximadamente $3 \times 10^{-23} \text{ g}$, podemos calcular a densidade efetiva (ρ_{ef}) da água dentro de cada NTC, como mostrado na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Volume efetivo e respectiva densidade da água para cada NTC.

Quiralidade	$V_{\text{ef}} (\text{\AA}^3)$	$\rho_{\text{ef}} (\text{g/cm}^3)$
(10,10)	30.812,16	0,874
(12,12)	30.024,59	0,898
(16,16)	29.487,33	0,924
(20,20)	46.102,37	0,934
(24,24)	66.142,50	0,955
(30,30)	97.257,25	0,958
(40,40)	160.504,16	0,973

Para estudarmos o comportamento da viscosidade em relação à densidade da água dentro dos NTCs, variamos ρ_{ef} em até 40%, para mais e para menos.

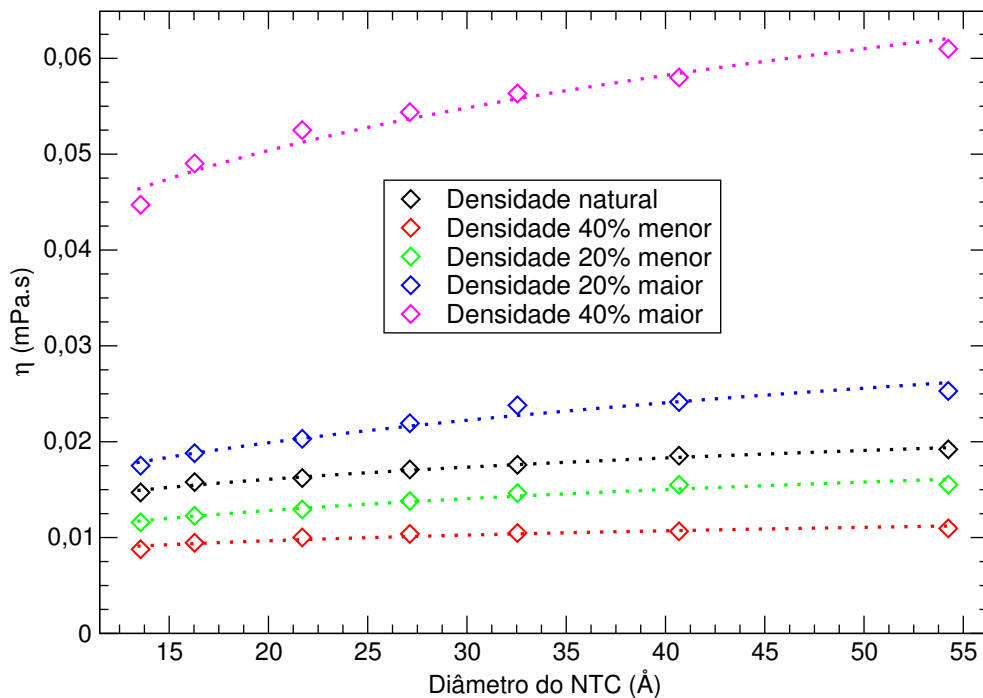


Figura 3.7: Viscosidade da água confinada em relação ao diâmetro do NTC para diferentes densidades. As linhas pontilhadas são curvas de ajuste entre os pontos.

O impacto da variação na densidade sobre a viscosidade da água confinada pode ser visto na figura 3.7. Nela, observamos que, mesmo para diferentes densidades, a viscosidade da água segue a mesma tendência: diminui conforme o diâmetro do nanotubo diminui, sendo muito menor para o nanotubo (10,10).

Ao aumentarmos a densidade da água dentro do NTC em 20%, a viscosidade também aumenta em média 20%. O mesmo comportamento acontece quando diminuimos a densidade em 20 e 40%, onde a viscosidade da água diminui em média 20% e 40%, respectivamente.

Por outro lado, quando elevamos a densidade da água dentro do nanotubo em 40%, há um aumento médio de 300% na sua viscosidade. Ou seja, a viscosidade da água sofre um aumento abrupto quando o número de moléculas de água é 40% maior dentro do nanotubo.

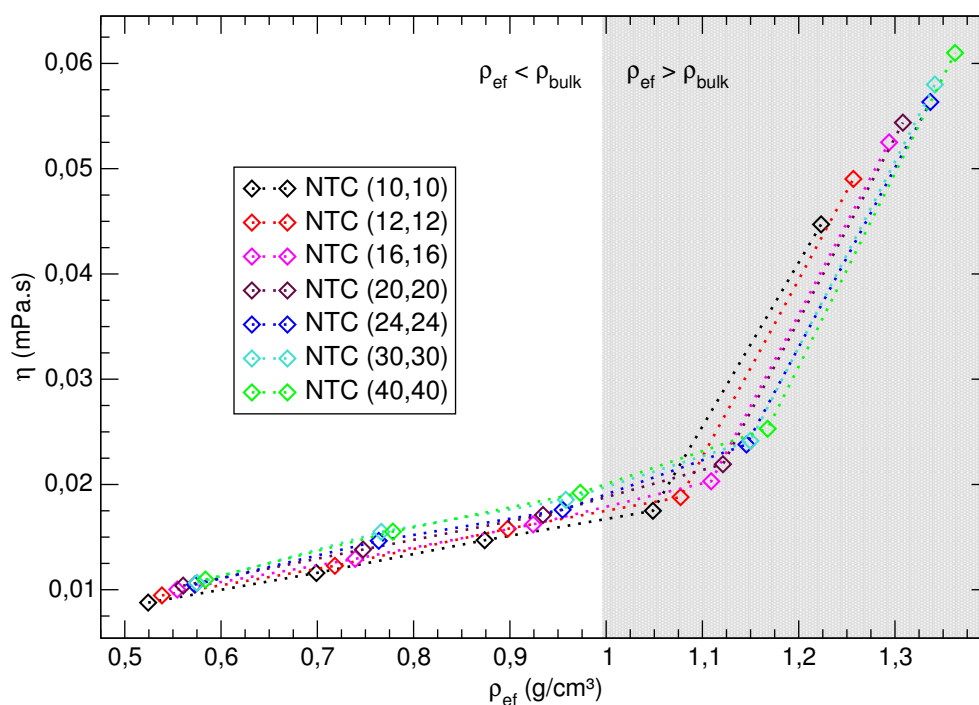


Figura 3.8: Variação da viscosidade com a densidade da água confinada. Neste caso, utilizamos a densidade efetiva de moléculas de água dentro do NTC, obtida através do quociente entre a massa da água dentro do NTC e o volume efetivo (equação 3.1). A região em cinza no gráfico corresponde à densidades maiores que para a água *bulk*. As linhas pontilhadas servem apenas como guias aos olhos.

Esse comportamento pode ser melhor visualizado no gráfico da figura 3.8, em que o eixo horizontal corresponde à variação na densidade efetiva da água dentro do NTC. Nele, é interessante observar o crescimento linear da viscosidade para $\rho_{ef} < 1,2 \text{ g/cm}^3$. Quando $\rho_{ef} > 1,2 \text{ g/cm}^3$, há uma mudança de comportamento, onde o perfil linear dá lugar a um crescimento de mais de 3 vezes no valor da viscosidade da água. Claramente, o aumento no número de moléculas dentro do nanotubo leva a uma situação de grande *stress*, já que a fricção entre as partículas é maior. Neste

caso o tensor de pressão e, conseqüentemente, a viscosidade aumenta.

O caso mais agudo acontece para a água confinada em um NTC (16,16), onde a viscosidade cresce 400% ao aumentarmos a densidade da água confinada em 40%.

Ao analisarmos as figuras 3.7 e 3.8, percebemos que a baixa viscosidade da água confinada em NTCs só é mantida para certos valores de densidade. Em especial, quando à aumentamos em 40%, observamos um crescimento súbito nesta propriedade de transporte. Este comportamento sugere uma grande influência da densidade sobre a viscosidade da água dentro do poro. Portanto, em uma simulação ou experimento de infiltração, grandes variações na densidade podem levar à variações maiores ainda na viscosidade.

Na tabela 3.6, podemos encontrar uma relação de densidades efetivas e viscosidades da água dentro de NTCs para diferentes trabalhos. Quando os autores adotam a densidade da água *bulk* dentro dos NTCs, a densidade efetiva, devido à repulsão das paredes hidrofóbicas do NTC, torna-se maior e quanto menor o nanotubo, maior o efeito repulsivo. Dessa forma, ao analisarmos a tabela 3.6 encontramos dois grupos principais: o primeiro com $\rho_{ef} > \rho_{bulk}$, onde observamos valores de viscosidade menores, e um segundo grupo onde $\rho_{ef} < \rho_{bulk}$, com viscosidades maiores.

Tabela 3.6: Viscosidades e densidades efetivas da água confinada em NTCs encontradas na literatura. Nem todos os trabalhos apresentam resultados suficientes para o cálculo de ρ_{ef} , assim sendo, os dados mostrados nesta tabela são apenas estimativas com base nas informações disponibilizadas pelos autores.

Referência	Quiralidade	ρ_{ef} (g/cm ³)	η (mPa·s)
Chen et al. (2008)	(10,10)	1,737	$8,5 \times 10^{-5}$
Thomas e McGaughey (2008)	(12,12)	0,832	0,66
Zhang et al. (2011)	(10,10)	0,875	0,64
Babu e Sathian (2011)	(10,10)	1,740	0,03
Xu et al. (2012)	(10,10)	1,737	$1,0 \times 10^{-4}$
Neste trabalho	(10,10)	0,874	0,014

Nossos dados para a viscosidade estão em acordo com os resultados de Babu e Sathian (2011), entretanto, ao analisarmos a tabela 3.6, percebemos que a densidade efetiva adotada por eles é duas vezes maior. Também podemos observar que, tanto Chen et al. (2008) quanto Xu et al. (2012) trabalham com densidades similares e, mesmo assim, divergem em até uma ordem de grandeza no valor de η . Isso levanta um questionamento sobre que outros fatores podem influenciar na determinação da viscosidade em uma simulação de dinâmica molecular.

3.4.5 Influência da escolha do termostato

Nos últimos anos, muitos grupos de pesquisa têm tentado elucidar o impacto de diferentes parâmetros de uma simulação sobre a determinação de algumas propriedades. Em particular, em uma simulação de dinâmica molecular no ensemble *NVT*, a forma como a temperatura é mantida próxima ao valor desejado também pode influenciar os resultados.

As consequências da escolha do termostato em uma simulação ainda causam controvérsias. Estudos recentes mostram que os algoritmos de controle de temperatura podem alterar a dinâmica do sistema em relação ao ensemble microcanônico, diminuindo a difusão e o movimento rotacional das moléculas, por exemplo.

Krishnan, Babu e Sathian (2013) utilizaram três diferentes termostatos - Nosé-Hoover, Berendsen e Langevin - para estudar a influência da seleção destes na reorientação e no espectro das moléculas de água confinadas em NTCs. Os resultados mostram que esse processo de escolha do termostato afeta consideravelmente as propriedades dinâmicas do fluido confinado.

Particularmente, o trabalho de Basconi e Shirts (2013) mostra que a difusão, a correlação rotacional no tempo e a viscosidade da água podem ser alteradas pela escolha do termostato. Em especial, todas estas propriedades são significativamente afetadas pelo algoritmo de Langevin, levando a um amortecimento na dinâmica das moléculas, diminuindo a difusão e a correlação rotacional e elevando a viscosidade. Já algoritmos que operam com escalonamento de velocidades, como o termostato de Nosé-Hoover e Berendsen, segundo os autores levam à propriedades de transporte indistinguíveis estatisticamente daqueles obtidos no ensemble microcanônico.

Recentemente Thomas e Corry (2015) simularam o preenchimento de NTCs com água utilizando diferentes termostatos. Ao utilizarem as equações de Langevin, com diferentes frequências de acoplamento, os autores encontraram variações de até três ordens de grandeza na permeabilidade dos nanotubos, além disso, eles mostram que ao utilizarem esse termostato, a permeabilidade varia com o comprimento do nanotubo. Ambos os resultados revelam a dificuldade deste termostato em descrever corretamente as propriedades de transporte da água, principalmente quando confinada em NTCs.

Na verdade, este comportamento do termostato de Langevin já é esperado. Como vimos no capítulo 2, as equações de Langevin adicionam forças friccionais e estocásticas aos átomos dentro das equações de movimento. Estes termos, por sua vez, podem ter uma significativa influência no fluxo e nas propriedades de transporte da água confinada em NTCs.

Na figura 3.9 podemos acompanhar a variação da viscosidade da água confinada em NTCs com diferentes diâmetros. Ao utilizarmos os termostatos de Nosé-

Hoover e Berendsen, com escalonamento de velocidades das moléculas, percebemos um bom acordo entre as duas curvas. Porém, ao implementarmos o termostato de Langevin não só os valores, mas também a taxa com que eles crescem é maior. Este resultado já era esperado, refletindo o comportamento encontrado na literatura para outras propriedades da água sob ação do termostato de Langevin.

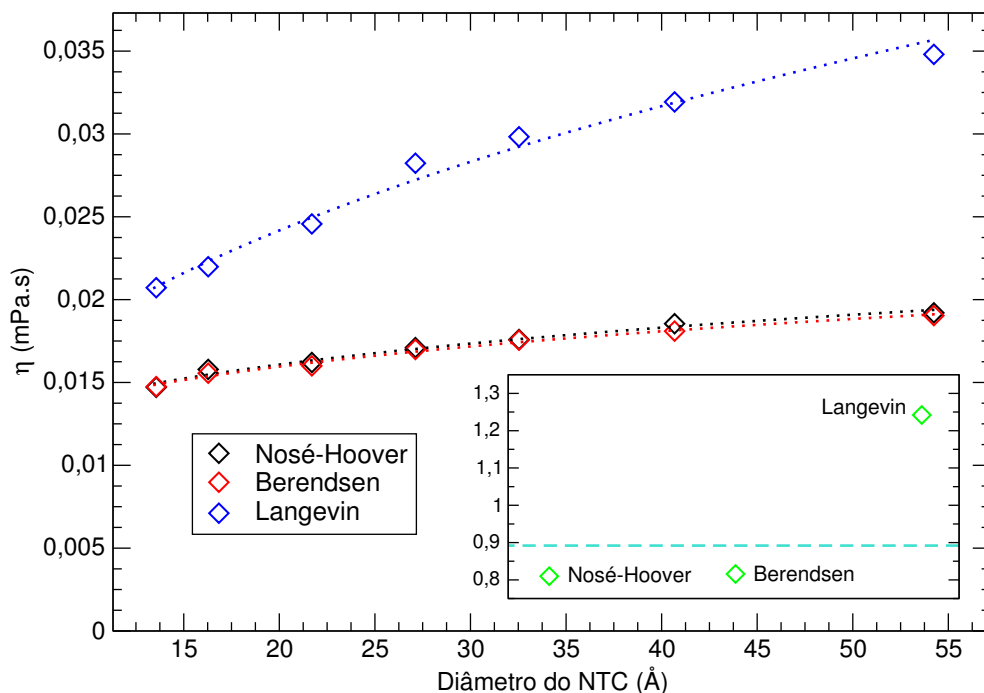


Figura 3.9: Impacto da escolha do termostato na viscosidade da água confinada em NTCs. As linhas pontilhadas representam o melhor ajuste possível entre os pontos. No quadro menor, ainda podemos observar a variação na viscosidade da água *bulk* ao utilizarmos os termostatos de Nosé-Hoover, Berendsen e Langevin. A linha tracejada é o valor experimental para a viscosidade da água.

Este comportamento também foi encontrado ao calcularmos a viscosidade da água *bulk* com os três termostatos. Utilizando os algoritmos de Nosé-Hoover e Berendsen para controlar a temperatura, encontramos $\eta = 0,810$ e $0,815$ mPa.s, respectivamente. Entretanto, ao implementar o termostato de Langevin chegamos a um valor muito maior, de $1,24$ mPa.s.

Após a análise dos resultados do comportamento da viscosidade da água sob a ação de diferentes termostatos, percebemos que essa propriedade é afetada pela escolha do algoritmo de manutenção da temperatura. Especificamente, o termostato de Langevin fornece valores maiores para η em relação aos outros termostatos e, no caso da água *bulk*, ainda superestima os valores experimentais.

4 CONCLUSÕES

Ao investigarmos algumas propriedades de transporte da água em simulações de dinâmica molecular, observamos que existem fatores determinantes durante essas simulações que implicam diretamente nos resultados obtidos. A escolha do modelo de água utilizado durante as simulações da água *bulk* demanda cuidado, visto que os resultados apresentaram variação de até 20% entre os modelos. Particularmente, o modelo TIP4P/2005 se sobressaiu aos demais, fornecendo valores de densidade e difusão em bom acordo com trabalhos experimentais e teóricos. No caso da viscosidade da água *bulk*, este modelo apresentou o valor mais próximo ao experimental, subestimando-o em apenas 9%.

De posse destes dados, partimos para as simulações da água confinada em nanotubos de carbono, utilizando o modelo TIP4P/2005. As estruturas assumidas pela água em tais condições de confinamento (figuras 3.3 e 3.4) estão em bom acordo com as encontradas na literatura. Além disso, o coeficiente de difusão apresentou comportamento já esperado: menor que o da água *bulk* para nanotubos com $d < 16,2 \text{ \AA}$, com valor máximo em $d = 32,5 \text{ \AA}$, e com tendência ao valor da água *bulk* para os tubos maiores.

No cálculo da viscosidade da água confinada em NTCs, observamos que a contribuição radial da viscosidade só passa a ser considerável para nanotubos com $d > 30 \text{ \AA}$, a partir de onde apresenta um crescimento linear, chegando a 50% do valor da contribuição axial quando $d = 54,2 \text{ \AA}$.

Encontramos que a viscosidade da água confinada diminui com o diâmetro do NTC e é uma ordem de grandeza menor que para a água *bulk*. Quantificamos esta variação, onde chegamos a conclusão de que $\eta \propto d^{\frac{1}{5}}$.

Uma característica dos estudos de propriedades de transporte da água dentro de NTCs é a variedade de densidades utilizadas pelos grupos de pesquisa em suas simulações. Neste trabalho, investigamos o impacto da variação na densidade da água e mostramos que, apesar de o comportamento ser semelhante, a magnitude da viscosidade sofre profundas variações, chegando a aumentar 300% em média ao elevarmos em 40% a densidade de água dentro do poro. Portanto, a densidade parece desempenhar um papel fundamental na viscosidade da água confinada e toda atenção é necessária ao considerá-la tanto em simulações quanto em experimentos de infiltração para medida da viscosidade.

Por fim, através da implementação de três diferentes algoritmos de controle de temperatura, constatamos que a escolha do termostato pode influenciar os resultados para a viscosidade da água, assim como já fora observado na literatura para

outras propriedades de transporte. Em especial, simulações sob ação do termostato de Langevin forneceram valores maiores para η do que quando o sistema esteve acoplado aos termostatos de Nosé-Hoover e Berendsen. Dessa forma, mais um alerta deve ser feito quanto à escolha dos parâmetros utilizados em uma simulação de dinâmica molecular para determinarmos propriedades de transporte da água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASCAL, J. L. F.; SANZ, E.; FERNANDEZ, R. G.; VEGA, C. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 234511, 2005.

ABASCAL, J. L. F.; VEGA, C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 234505, 2005.

ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 27, p. 1208–1209, 1957.

ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. Self-diffusivity, hydrogen bonding and density of different water models in carbon nanotubes. **Molecular Simulation**, v. 34, n. 7, p. 671–678, 2008.

ALFE, D.; GILLAN, M. J. First-principles calculation of transport coefficients. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 23, p. 5161–5164, 1998.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. Oxford: Oxford University Press, 1989. 408 p. Reprint.

ALLEN, R.; HANSEN, J.-P.; MELCHIONNA, S. Molecular dynamics investigation of water permeation through nanopores. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 7, p. 3905–3919, 2003.

ANGELL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20°C. **The Journal of Chemical Physics**, v. 65, n. 8, p. 3063–3066, 1976.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Physical Chemistry**: Ninth edition. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 459 p. Volume 2.

BABU, J. S.; SATHIAN, S. P. The role of activation energy and reduced viscosity on the enhancement of water flow through carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 194509, 2011.

BAKKER, H. J.; NIENHUYS, H.-K. Delocalization of protons in liquid water. **Science**, v. 297, n. 5581, p. 587–590, 2002.

BALASUBRAMANIAN, S.; MUNDY, C. J.; KLEIN, M. L. Shear viscosity of polar fluids: Molecular dynamics calculations of water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 24, p. 11190–11195, 1996.

BASCONI, J. E.; SHIRTS, M. R. Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, p. 2887–2899, 2013.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. de. Carbon nanotubes - The route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2002.

BECKSTEIN, O.; SANSOM, M. S. P. Liquid-vapor oscillations of water in hydrophobic nanopores. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 12, p. 7063–7068, 2002.

BELLISSENT-FUNEL, M.-C. Hydration in protein dynamics and function. **Journal of Molecular Liquids**, v. 84, n. 1, p. 39–52, 2000.

BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 24, p. 6269–6271, 1987.

BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; GUNSTEREN, W. F. van; DINOLA, A.; HAAK, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.

BERTHELOT, D. Sur le mélange des gaz. **Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences**, v. 126, p. 1703–1855, 1898.

BORDIN, J. R.; OLIVEIRA, A. B. de; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. Diffusion enhancement in core-softened fluid confined in nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 084504, 2012.

BRANCO, A. J. de C. L. **Novos paradigmas para a gestão da água e saneamento: O caso de Portugal**. 2007. 228 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente) — Universidade de Lisboa, Lisboa, 2007.

BROVCHENKO, I.; OLENIKOVA, A. Multiple phases of liquid water. **Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 9, n. 18, p. 2660–2675, 2008.

BROWN, D.; CLARKE, J. H. R. Constant-stress nonequilibrium molecular dynamics: Shearing of the soft-sphere crystal and fluid. **Physical Review A**, v. 34, n. 3, p. 2093–2099, 1986.

BUCKINGHAM, A.; BENE, J. E. D.; MCDOWELLA, S. A. C. The hydrogen bond. **Chemical Physics Letters**, v. 463, p. 1–10, 2008.

CAMILLI, L.; PISANI, C.; GAUTRON, E.; SCARSELLI, M.; CASTRUCCI, P.; D'ORAZIO, F.; PASSACANTANDO, M.; MOSCONE, D.; CRESCENZI, M. D. A three-dimensional carbon nanotube network for water treatment. **Nanotechnology**, v. 25, n. 065701, 2014.

CERIOTTI, M.; CUNY, J.; PARRINELLO, M.; MANOLOPOULOS, D. E. Nuclear quantum effects and hydrogen bond fluctuations in water. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 39, p. 15591–15596, 2013.

CHAPLIN, M. F. Water: Its importance to life. **Biochemistry and Molecular Biology Education**, v. 29, p. 54–59, 2001.

CHARLIER, J.-C.; BLASE, X.; ROCHE, S. Electronic and transport properties of nanotubes. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 2, p. 677–732, 2007.

CHEN, X.; CAO, G.; HAN, A.; PUNYAMURTULA, V. K.; LIU, L.; CULLIGAN, P. J.; KIM, T.; QIAO, Y. Nanoscale fluid transport: Size and rate effects. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2988–2992, 2008.

COHEN-TANUGI, D.; GROSSMAN, J. C. Water desalination across nanoporous graphene. **Nano Letters**, v. 12, p. 3602–3608, 2012.

COLLINS, K. D.; NEILSON, G. W.; ENDERBY, J. E. Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure. **Biophysical Chemistry**, v. 128, p. 95–104, 2007.

COOLEY, J. W.; TUKEY, J. W. An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series. **Mathematics of Computation**, v. 19, p. 297–301, 1965.

DANNENBERG, J. J. Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides. **Journal of Molecular Structure**, v. 615, p. 219–226, 2002.

DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle mesh Ewald: An $N \log(N)$ method for Ewald sums in large systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 10089–10092, 1993.

DESERNO, M.; HOLM, C. How to mesh up Ewald sums. II. An accurate error estimate for the particle-particle-particle-mesh algorithm. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 18, p. 7694–7701, 1998.

DOUGHERTY, R. C. Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 17, p. 7372–7378, 1998.

EINSTEIN, A. On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. **Annalen der Physik**, v. 17, p. 549–560, 1905.

EISENBERG, D. S.; KAUZMANN, W. J. **The structure and properties of water**. Nova York: Oxford University Press, 2005. 310 p.

ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. **Nature**, v. 409, p. 318–321, 2001.

ESSMANN, U.; PERERA, L.; BERKOWITZ, M. L.; DARDEN, T.; LEE, H.; PEDERSEN, L. G. A smooth particle mesh Ewald method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 19, p. 8577–8593, 1995.

EVANS, D. J.; MORRISS, G. **Statistical mechanics of nonequilibrium liquids**: 2nd edition. Nova York: Cambridge University Press, 2008. 328 p.

EWALD, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. **Annalen der Physik**, v. 369, n. 3, p. 253–287, 1921.

FARIMANI, A. B.; ALURU, N. R. Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: From fickian to ballistic motion. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 42, p. 12145–12149, 2011.

FINE, R. A.; MILLERO, F. J. Compressibility of water as a function of temperature and pressure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 59, n. 10, p. 5529–5536, 1973.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation**: From algorithms to applications. San Diego: Academic Press, 1996. 444 p.

GEISLER, P. L.; DELLAGO, C.; CHANDLER, D.; HUTTER, J.; PARRINELLO, M. Autoionization in liquid water. **Science**, v. 291, n. 5511, p. 2121–2124, 2001.

GIBSON, J. B.; GOLAND, A. N.; MILGRAM, M.; VINEYARD, G. H. Dynamics of radiation damage. **Physical Review**, v. 120, n. 4, p. 1229–1253, 1960.

GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. **Classical mechanics**: Third edition. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 2001. 680 p.

GONZALEZ, M. A.; ABASCAL, J. L. F. The shear viscosity of rigid water models. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 096101, 2010.

GOOD, R. J.; HOPE, C. J. New combining rule for intermolecular distances in intermolecular potential functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, p. 540–543, 1970.

GOULD, H.; TOBOCHNIK, J. **An introduction to computer simulation methods**: Applications to physical, 2nd edition. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1996. 721 p.

GREEN, M. S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 22, n. 3, p. 398–413, 1954.

GUNSTEREN, W. F. van; BERENDSEN, H. J. C. Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 29, n. 9, p. 992–1023, 1990.

GUO, J.-H.; LUO, Y.; AUGUSTSSON, A.; RUBENSSON, J.-E.; SATHE, C.; AGREN, H.; SIEGBAHN, H.; NORDGREN, J. X-Ray emission spectroscopy of hydrogen bonding and electronic structure of liquid water. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 137402, 2002.

HAILE, J. M. **Molecular dynamics simulation**: Elementary methods. Nova York: Wiley, 1997. 512 p.

HAKALA, M.; NYGÅRD, K.; MANNINEN, S.; HUOTARI, S.; BUSLAPS, T.; NILSSON, A.; PETTERSSON, L. G. M.; HÄMÄLÄINEN, K. Correlation of hydrogen bond lengths and angles in liquid water based on Compton scattering. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 084504, 2006.

HAN, A.; LU, W.; PUNYAMURTULA, V. K.; CHEN, X.; SURANI, F. B.; KIM, T.; QIAO, Y. Effective viscosity of glycerin in a nanoporous silica gel. **Journal Of Applied Phys.**, v. 104, n. 124908, 2008.

HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. **Theory of simple liquids**: Third edition. Reino Unido: Elsevier, 2006. 416 p.

HARRIS, K. R.; WOOLF, L. A. Pressure and temperature dependence of the self diffusion coefficient of water and oxygen-18 water. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 76, p. 377–385, 1980.

_____. Temperature and volume dependence of the viscosity of water and heavy water at low temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 1064–1069, 2004.

HENRY, M. Nonempirical quantification of molecular interactions in supramolecular assemblies. **Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 561–569, 2002.

HESS, B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 1, p. 209–217, 2002.

HILLE, B. **Ion channels of excitable membranes**: 3rd edition. Sunderland: Sinauer Associates, 2001. 814 p.

HOCKNEY, R. W.; EASTWOOD, J. W. **Computer simulation using particles**. Nova York: McGraw-Hill, 1981. 540 p.

HOLT, J. K.; PARK, H. G.; WANG, Y.; STADERMANN, M.; ARTYUKHIN, A. B.; GRIGOROPOULOS, C. P.; NOY, A.; BAKAJIN, O. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. **Science**, v. 312, n. 5776, p. 1034–1037, 2006.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1985.

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

ISAACS, E. D.; SHUKLA, A.; PLATZMAN, P. M.; HAMANN, D. R.; BARBIELLINI, B.; TULK, C. A. Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 3, p. 403–406, 2000.

JORGENSEN, W. L.; CHANDRASEKHAR, J.; MADURA, J. D.; IMPEY, R. W.; KLEIN, M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, p. 926–935, 1983.

JOSEPH, S.; ALURU, N. R. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? **Nano Letters**, v. 8, n. 2, p. 452–458, 2008.

KAMPMEYER, P. M. The temperature dependence of viscosity for water and mercury. **Journal of Applied Physics**, v. 23, n. 1, p. 99–102, 1952.

KELL, G. S. Precise representation of volume properties of water at one atmosphere. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 12, p. 66–69, 1967.

KOLESNIKOV, A. I.; ZANOTTI, J.-M.; LOONG, C.-K.; THIYAGARAJAN, P. Anomalous soft dynamics of water in a nanotube: A revelation of nanoscale confinement. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 035503, 2004.

KRISHNAN, T. S.; BABU, J. S.; SATHIAN, S. P. A molecular dynamics study on the effect of thermostat selection on the physical behavior of water molecules inside single walled carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 188, p. 42–48, 2013.

KUBO, R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 12, n. 6, p. 570–586, 1957.

KUMAR, A.; GADRE, S. R.; MOHAN, N.; SURESH, C. H. Lone pairs: An electrostatic viewpoint. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, p. 526–532, 2014.

LANGE, K. M.; KÖNNECKE, R.; GHADIMI, S.; GOLNAK, R.; SOLDATOV, M. A.; HO-DECK, K. F.; SOLDATOV, A.; AZIZ, E. F. High resolution X-Ray emission spectroscopy of water and aqueous ions using the micro-jet technique. **Chemical Physics**, v. 377, p. 1–5, 2010.

LEE, C. Y.; CHOI, W.; HAN, J.-H.; STRANO, M. S. Coherence resonance in a single-walled carbon nanotube ion channel. **Science**, v. 329, n. 5997, p. 1320–1324, 2010.

LEMOS, N. A. **Mecânica analítica**: 1^a.ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 386 p.

LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society**, v. 43, n. 5, p. 461–482, 1931.

LIU, Y.; WANG, Q.; WU, T.; ZHANG, L. Fluid structure and transport properties of water inside carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 234701, 2005.

LORENTZ, H. A. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase. **Annalen der Physik**, v. 12, p. 127–136, 1881.

LUCK, W. A. P. The importance of cooperativity for the properties of liquid water. **Journal of Molecular Structure**, v. 448, p. 131–142, 1998.

MADLUNG, E. Das elektrische feld in systemen von regelmäßig angeordneten punktladungen. **Physikalische Zeitschrift**, XIX, p. 524–533, 1918.

MAJUMDER, M.; CHOPRA, N.; ANDREWS, R.; HINDS, B. J. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes. **Nature**, v. 438, p. 44, 2005.

MAKSYUTENKO, P.; RIZZO, T. R.; BOYARKIN, O. V. A direct measurement of the dissociation energy of water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 181101, 2006.

MALLAMACE, F.; CORSARO, C.; STANLEY, H. E. A singular thermodynamically consistent temperature at the origin of the anomalous behavior of liquid water. **Scientific Reports**, v. 2, n. 993, 2012.

MANIWA, Y.; MATSUDA, K.; KYAKUNO, H.; OGASAWARA, S.; HIBI, T.; KADOWAKI, H.; SUZUKI, S.; ACHIBA, Y.; KATAURA, H. Water-filled single-wall carbon nanotubes as molecular nanovalves. **Nature**, v. 6, p. 135–141, 2007.

MAO, X.; RUTLEDGE, G. C.; HATTON, T. A. Nanocarbon-based electrochemical systems for sensing, electrocatalysis and energy storage. **Nano Today**, v. 9, n. 4, p. 405–432, 2014.

MARK, P.; NILSSON, L. Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 43, p. 9954–9960, 2001.

MASHL, R. J.; JOSEPH, S.; ALURU, N. R.; JAKOBSSON, E. Anomalously immobilized water: A new water phase induced by confinement in nanotubes. **Nano Letters**, v. 3, n. 5, p. 589–592, 2003.

MAYANOVIC, R. A.; ANDERSON, A. J.; BASSETT, W. A.; CHOU, I.-M. Hydrogen bond breaking in aqueous solutions near the critical point. **Chemical Physics Letters**, v. 336, p. 212–218, 2001.

MELCHIONNA, S.; CICCOTTI, G.; HOLIAN, B. L. Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size. **Molecular Physics**, v. 78, n. 3, p. 533–544, 1993.

MODIG, K.; PFROMMER, B. G.; HALLE, B. Temperature-dependent hydrogen-bond geometry in liquid water. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 075502, 2003.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 539 p.

MULLER, N. Is there a region of highly structured water around a nonpolar solute molecule? **Journal of Solution Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 661–672, 1988.

MUNSON, B. R.; ROTHMAYER, A. P.; OKIISHI, T. H.; HUEBSCH, W. W. **Fundamentals of fluid mechanics**: 7th edition. Nova York: Wiley, 2013. 792 p.

NAGUIB, N.; YE, H.; GOGOTSI, Y.; YAZICIOGLU, A. G.; MEGARIDIS, C. M.; YOSHIMURA, M. Observation of water confined in nanometer channels of closed carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 4, n. 11, p. 2237–2243, 2004.

NICOLAS, J.; GUBBINS, K.; STREETT, W.; TILDESLEY, D. Equation of state for the Lennard-Jones fluid. **Molecular Physics**, v. 37, n. 5, p. 1429–1454, 1979.

NING, C. G.; HAJGATO, B.; HUANG, Y.; ZHANG, S.; LIU, K.; LUO, Z.; KNIPPENBERG, S.; DENG, J.; DELEUZE, M. High resolution electron momentum spectroscopy of the valence orbitals of water. **Chemical Physics**, v. 343, p. 19–30, 2008.

NOSE, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics**, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1983.

NOY, A.; PARK, H. G.; FORNASIERO, F.; HOLT, J. K.; GRIGOROPOULOS, C. P.; BAKAJIN, O. Nanofluidics in carbon nanotubes. **Nano Today**, v. 2, n. 6, p. 22–29, 2007.

PARK, H. G.; JUNG, Y. Carbon nanofluidics of rapid water transport for energy applications. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 2, p. 565–576, 2014.

PASCAL, T. A.; GODDARD, W. A.; JUNG, Y. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 29, p. 11794–11798, 2011.

PI, H. L.; ARAGONES, J. L.; VEGA, C.; NOYA, E. G.; ABASCAL, J. L.; GONZALEZ, M. A.; MCBRIDE, C. Anomalies in water as obtained from computer simulations of the tip4p/2005 model: Density maxima, and density, isothermal compressibility and heat capacity minima. **Molecular Physics**, v. 107, 2009.

RAABE, G.; SADUS, R. J. Molecular dynamics simulation of the effect of bond flexibility on the transport properties of water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 104512, 2012.

RAHMAN, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. **Physical Review**, v. 136, n. 2A, p. 405–411, 1964.

REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**. Nova York: McGraw-Hill, 1965. 668 p.

RYCKAERT, J.-P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of N-alkanes. **Journal of Computational Physics**, v. 23, n. 3, p. 327–341, 1977.

SADUS, R. J. **Molecular simulation of fluids**. Amsterdam: Elsevier Science, 1999. 552 p.

SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**: First edition. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1993. 500 p.

SALINAS, S. R. A. **Introdução à física estatística**: Segunda edição. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 464 p.

SANZ, E.; VEGA, C.; ABASCAL, J. L. F.; MACDOWELL, L. G. Phase diagram of water from computer simulation. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 255701, 2004.

SHAREI, A.; ZOLDAN, J.; ADAMO, A.; SIM, W. Y.; CHO, N.; JACKSON, E.; MAO, S.; SCHNEIDER, S.; HAN, M.-J.; LYTTON-JEAN, A.; BASTO, P. A.; JHUNJHUNWAL, S.; LEE, J.; HELLER, D. A.; KANG, J. W.; HARTOULAROS, G. C.; KIM, K.-S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R.; JENSEN, K. F. A vector-free microfluidic platform for intracellular delivery. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 6, p. 2082–2087, 2012.

SILVA, L. B. da. Structural and dynamical properties of water confined in carbon nanotubes. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 4, n. 104, 2014.

SIRK, T. W.; MOORE, S.; BROWN, E. F. Characteristics of thermal conductivity in classical water model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 064505, 2013.

SMITH, R. M. Superheated water: The ultimate green solvent for separation science. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 3, p. 419–421, 2006.

SPEEDY, R. J.; ANGELL, C. A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C . **The Journal of Chemical Physics**, v. 65, n. 3, p. 851–858, 1976.

SPOEL, D. V. D.; LINDAHL, E.; HESS, B. **Gromacs User Manual**: Version 4.5.4. Groningen, 2005. Disponível em: <<http://www.gromacs.org>>.

SPOEL, D. van der; MAAREN, P. J. van; BERENDSEN, H. J. C. A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 24, p. 10220–10230, 1998.

STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C.; MOSSA, S.; NETZ, P. A.; SCIORTINO, F.; STARR, F. W.; YAMADA, M. Statistical physics and liquid water at negative pressures. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 315, p. 281–289, 2002.

STANLEY, H. E.; TEIXEIRA, J. Interpretation of the unusual behavior of H_2O and D_2O at low temperatures: Tests of a percolation model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 7, p. 3404–3422, 1980.

STODDARD, S. D.; FORD, J. Numerical experiments on the stochastic behavior of a Lennard-Jones gas system. **Physical Review A**, v. 8, n. 3, p. 1504–1512, 1973.

STRIOLO, A. The mechanism of water diffusion in narrow carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 6, n. 4, p. 633–639, 2006.

THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2788–2793, 2008.

THOMAS, M.; CORRY, B. Thermostat choice significantly influences water flow rates in molecular dynamics studies of carbon nanotubes. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 18, p. 41–47, 2015.

VEGA, C.; ABASCAL, J. L. F. Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 44, p. 19663–19688, 2011.

VEGA, C.; ABASCAL, J. L. F.; CONDE, M. M.; ARAGONES, J. L. What ice can teach us about water interactions: A critical comparison of the performance of different water models. **Faraday Discussions**, v. 141, p. 251–276, 2009.

VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967.

WAGHE, A.; RASAIHA, J. C.; HUMMER, G. Filling and emptying kinetics of carbon nanotubes in water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 23, p. 10789–10795, 2002.

WALTHER, J. H.; RITOS, K.; CRUZ-CHU, E. R.; MEGARIDIS, C. M.; KOUMOUTSAKOS, P. Barriers to superfast water transport in carbon nanotube membranes. **Nano Letters**, v. 13, n. 5, p. 1910–1914, 2013.

WATKINS, K.; JOHANSSON, C. **Human Development Report**. Nova York: United Nations Development Programme, 2006. 440 p.

WENDL, M. C. General solution for the Couette flow profile. **Physical Review E**, v. 60, n. 5, p. 6192–6194, 1999.

WU, Y.; TEPPER, H. L.; VOTH, G. A. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 024503, 2006.

XU, B.; WANG, B.; PARK, T.; QIAO, Y.; ZHOU, Q.; CHEN, X. Temperature dependence of fluid transport in nanoporous. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 184701, 2012.

YANG, H. Y.; HAN, Z. J.; YU, S. F.; PEY, K. L.; OSTRIKOV, K.; KARNIK, R. Carbon nanotube membranes with ultrahigh specific adsorption capacity for water desalination and purification. **Nature Communications**, v. 4, n. 2220, 2013.

YE, H.; ZHANG, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. Nanoconfinement induced anomalous water diffusion inside carbon nanotubes. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 10, n. 6, p. 1359–1364, 2011.

YUAN, Q.; ZHAO, Y.-P. Hydroelectric voltage generation based on water-filled single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 18, p. 6374–6376, 2009.

ZHANG, H.; YE, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. Prediction of the viscosity of water confined in carbon nanotubes. **Microfluid Nanofluid**, v. 10, p. 403–414, 2011.

ZHANG, Y.; XU, Z. Atomic radii of noble gas elements in condensed phases. **American Mineralogist**, v. 80, p. 670–675, 1995.

ZHAO, J.; CULLIGAN, P. J.; QIAO, Y.; ZHOU, Q.; LI, Y.; TAK, M.; PARK, T.; CHEN, X. Electrolyte solution transport in electropolar nanotubes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 315301, 2010.

ZHAO, Y.; SONG, L.; DENG, K.; LIU, Z.; ZHANG, Z.; YANG, Y.; WANG, C.; YANG, H.; JIN, A.; LUO, Q.; GU, C.; XIE, S.; SUN, L. Individual water-filled single-walled carbon nanotubes as hydroelectric power converters. **Advanced Materials**, v. 20, n. 9, p. 1772–1776, 2008.

ZWANZIG, R. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 16, p. 67–102, 1965.