

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Tese de Doutorado

**Pontos críticos, transições de fase e anomalias tipo  
água para potencial isotrópico de duas escalas com  
aumento do poço atrativo**

**Leonardo Pinheiro**

Orientadora: Profa. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Diehl

2017

**Leonardo Pinheiro**

**Pontos críticos, transições de fase e anomalias tipo  
água para potencial isotrópico de duas escalas com  
aumento do poço atrativo †**

*Tese realizada sob orientação da Profa. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa e Prof. Dr. Alexandre Diehl e apresentada ao Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.*

Orientadora: Profa. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa  
Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Diehl

Porto Alegre, 2017

---

†Trabalho financiado pela Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

# Agradecimentos

- À minha orientadora Profa. Dra. Marcia Cristina Bernardes Barbosa e ao meu co-orientador Prof. Dr. Alexandre Diehl pelo ensinamento compartilhado, apoio, incentivo e paciência nessa jornada.
- Aos colegas do grupo de sistemas complexos pela parceria e discussões, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.
- À minha família, em especial à minha esposa, à minha avó, à minha mãe, meus irmãos, meu padrasto e meus dindos por todo apoio, cuidado e confiança que sempre depositaram em mim e pelo incentivo de seguir em frente sempre.
- Aos grandes amigos de longa data, que mesmo longe sempre se fazem presentes, Edinho, Denis, Filipe, Gil (em memória) e Maurício pelas conversas descontraídas, discussões diversas e as muitas rodas de violão.

# Resumo

A água, por ser a substância de fundamental importância para a existência de vida, é alvo de diversos estudos, principalmente, ao longo das últimas décadas. Apesar de bastante conhecida, a água é uma substância com diversos comportamentos singulares, classificadas em geral como anomalias da água. Com a intenção de descrever tais anomalias, diversos modelos de água para estudos computacionais foram desenvolvidos até hoje, embora nenhum seja capaz de descrever todas as anomalias conhecidas. Baseados em modelos atomísticos de água, surgiram também modelos efetivos de interação entre partículas em um sistema de apenas uma espécie, com a ideia de generalizar o estudo sobre anomalias. Nossos estudos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo são realizados em um sistema de partículas interagindo através de potenciais efetivos, compostos por duas escalas de comprimento: um ombro repulsivo a curtas distâncias e a outra sendo uma escala variável, que pode ser repulsiva ou fortemente atrativa, dependendo dos parâmetros utilizados. A análise mostra que o sistema apresenta comportamento anômalo. As regiões de anomalias de densidade, difusão e estruturais encolhem no diagrama de fase de pressão versus temperatura à medida que o sistema se torna mais atrativo. Uma transição líquido-líquido é formada com o aumento do poço de atração. Encontramos que a transição de fase gás-líquido é do tipo Ising em 3 dimensões (3D) para todos os potenciais e sua temperatura crítica aumenta com o aumento da atração. Nenhum comportamento tipo Ising 3D para a transição de fase líquido-líquido foi detectado nas simulações Monte Carlo, o que pode estar relacionado à presença de fases amorfas estáveis.

Com relação a sistemas em confinamento, usando Monte Carlo, estudamos o transporte através de nanotubos. Posicionando dois volumes de controle com densidades diferentes, um em cada abertura do nanotubo, induzimos o transporte de partículas através do nanotubo confinante. As partículas do sistema interagem através de um potencial efetivo de duas escalas de comprimento. Analisamos uma família de três potenciais, onde variamos a escala de comprimento menor, desde um ombro repulsivo até um pequeno poço de atração. O estudo mostra que o sistema se configura em camadas no interior do nanotubo e que o transporte apresenta uma sequência de mínimos e máximos, a medida que o raio interno do nanotubo é reduzido, o que caracteriza um comportamento anômalo, já que se espera apenas uma redução no trans-

porte a medida que o espaço interno do nanotubo diminui. Tal comportamento descrito para o transporte, e também a formação de camadas, apenas não são encontrados para o potencial com o poço atrativo. Com relação à estrutura e às propriedades de transporte, as partículas confinadas não diferem sob as mesmas condições para as duas geometrias empregadas. Através da análise da energia de interação das partículas confinadas, verificamos também que a origem da formação de camadas e o comportamento distinto do transporte se deve não apenas ao fato da existência de duas escalas de comprimento no potencial de interação mas também à presença de uma barreira de energia significativa entre essas escalas.

# Abstract

Water, being a substance of fundamental importance for the existence of life, has been the target of several studies, mainly in the last decades. Although well known, water is a substance with several different behaviors, generally classified as water anomalies. In order to describe such anomalies, various models of computational studies are developed to date, although none is able to describe all as known anomalies. Based on water models, also on effective models of interaction between parts in a system of only one species, with an idea to generalize the study on anomalies. Our Molecular Dynamic and Monte Carlo studies are performed in a system of particles interacting through core-softened (CS) potential, composed by two length scales: a repulsive shoulder at short distances and the another a variable scale, that can be repulsive or strongly attractive depending on the parameters used. The system shows water-like anomalous behavior. The density, diffusion and structural anomalous regions in the pressure versus temperature phase diagram shrink in pressure as the system becomes more attractive. The liquid-liquid transition appears with the increase of the attraction well. We found that the liquid-gas phase transition is Ising-like for all the CS potentials and its critical temperature increases with the increase of the attraction. No Ising-like behavior for the liquid-liquid phase transition was detected in the Monte Carlo simulations might be due to the presence of this stable amorphous phases.

Considering confined systems, using Monte Carlo, we studied the transport through nanotube. Using two volumes of control with different densities, one at each opening of the nanotube, we induced the transport of particles through the confining nanotube. The particles of the fluid system interact through an core-softened potential with two length scales. We looked at a family of three potentials, where the scale changes from smaller length from repulsive shoulder to a small attraction well. The study shows that the system is formed in layers inside the nanotube and that the transport has a sequence of minimum and maximum as the internal radius of the nanotube is reduced, which characterizes an anomalous behavior, since it is expected only a reduction as the internal space of the nanotube reduces. Such behavior described for transport and also the layers formation only are not found for a potential with attractive well. By analyzing the interaction energy of the confined particles, we also verified that the origin of

the layers formation and the distinct behavior of the transport are due not only to the existence of two length scales in the interaction potential but also to the presence of a barrier between these scales.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Técnicas de Simulação</b>	<b>12</b>
2.1	Modelo e Detalhes de Simulação	12
2.2	Simulação em Dinâmica Molecular no Ensemble Canônico	15
2.3	Simulação Monte Carlo no Ensemble Grande Canônico	16
2.4	A técnica de Réplicas	17
2.4.1	Troca de réplicas HPT	18
2.5	Confinamento por nanotubo	19
<b>3</b>	<b>Separação de Fases</b>	<b>23</b>
3.1	Técnica de Histogramas	23
3.1.1	A técnica de repesagem de histogramas	27
3.1.2	A coexistência de fases vista através da técnica de histogramas	30
3.2	Determinação e caracterização do ponto crítico	32
<b>4</b>	<b>Resultados para potenciais Lennard-Jones-Lorentzianas (LJL)</b>	<b>35</b>
4.1	Resultados de Dinâmica Molecular	35
4.2	Resultados de Monte Carlo	41
4.3	Diagramas de fase	47
4.4	Resumo	50
<b>5</b>	<b>Resultados para o sistema confinado por nanotubo</b>	<b>52</b>
5.1	O Fluxo	52
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>61</b>

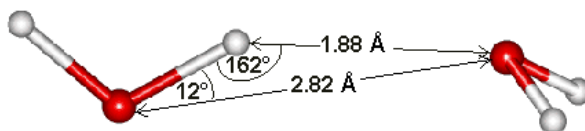


# CAPÍTULO 1

## Introdução

A água é a substância mais importante para a vida, sendo vital para todos os seres vivos, uma vez que participa da maior parte dos processos biológicos. Ela resfria, transporta, estabiliza, reage, lubrifica, dilui matéria orgânica e inorgânica, dentre outras funções. A molécula de água é uma das menores dentre quase todas as outras moléculas conhecidas. Uma molécula de água tem dois átomos de Hidrogênio que realizam ligações covalentes com um átomo de Oxigênio, formando uma estrutura que tem diâmetro de 2.75 Å e um ângulo H-O-H de 104.5° [1]. O formato em “V” decorre da repulsão entre os pares de elétrons não ligantes do nível mais externo do átomo de Oxigênio, que se repelem, causando um desvio também nas ligações do par ligante, que forma ligações com os átomos de Hidrogênio, como mostra a figura 1.1.

A molécula de água tem polarização quase isotrópica, ou seja, há uma grande densidade de cargas negativas em torno do átomo de Oxigênio e cargas positivas em torno dos átomos de Hidrogênio. Desta forma, cada par de elétrons não ligante sofre interação atrativa com um átomo de Hidrogênio de uma molécula vizinha, formando um tipo de ligação denominada ligação de Hidrogênio, como mostra a figura 1.1. As ligações de Hidrogênio são formadas em parte

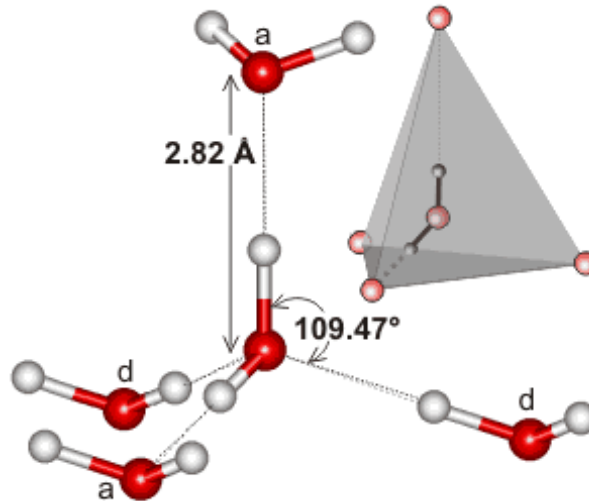


**Figura 1.1** Representação de duas moléculas de água realizando ligação de Hidrogênio [2].

(cerca de 90%) por interações eletrostáticas e outra parte (cerca de 10%) por compartilhamento de elétrons, ou seja, ligações covalentes [2]. Tais ligações entre moléculas de água permitem que essas moléculas fiquem 15% mais próximas do que se estivessem interagindo apenas via interações do tipo van der Waals. Contudo, as ligações de Hidrogênio são direcionais, restringindo dessa forma o número de vizinhos para quatro, em vez do grande número de vizinhos encontrados para líquidos simples.

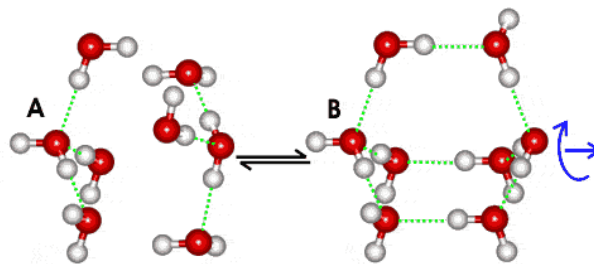
A capacidade de moléculas de água formarem ligações de Hidrogênio permite que aglomerados de escala mesoscópica se formem. Uma molécula pode formar até quatro ligações

de Hidrogênio, como mostra a figura 1.2, doando duas e recebendo outras duas ligações de Hidrogênio, formando um tetraedro quase perfeito, já que as duas moléculas doadoras tendem a ficar dispostas em posições menos simétricas para esta formação geométrica.



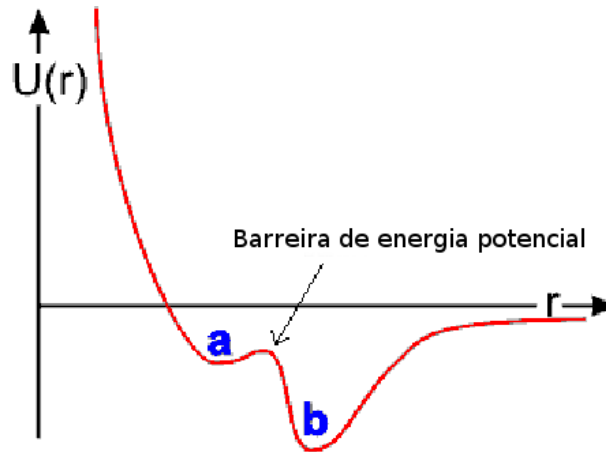
**Figura 1.2** Aglomerado de moléculas de água formando uma estrutura quase tetraédrica. No centro, uma molécula doando duas ligações de Hidrogênio para moléculas a e essa mesma molécula central recebendo duas ligações de Hidrogênio de moléculas d [2].

Moléculas de água formam redes infinitas de ligações de Hidrogênio que, quando a água está na forma líquida, não são homogêneas em uma escala nanométrica. Aglomerados pequenos de quatro moléculas de água interagindo formam estruturas denominadas tetrâmeros. A interação entre tetrâmeros dá origem a estruturas chamadas de octâmeros-bicíclicos, como visto na figura 1.3. Há uma coexistência entre os dois tipos de estruturas formadas por octâmeros-



**Figura 1.3** Octâmeros-bicíclicos. Em A, uma estrutura mais densa e menos ordenada. Os tetrâmeros não interagem por ligações de Hidrogênio. Em B, estrutura mais aberta e ordenada devido a interação entre os tetrâmeros se dar via ligação de Hidrogênio [2].

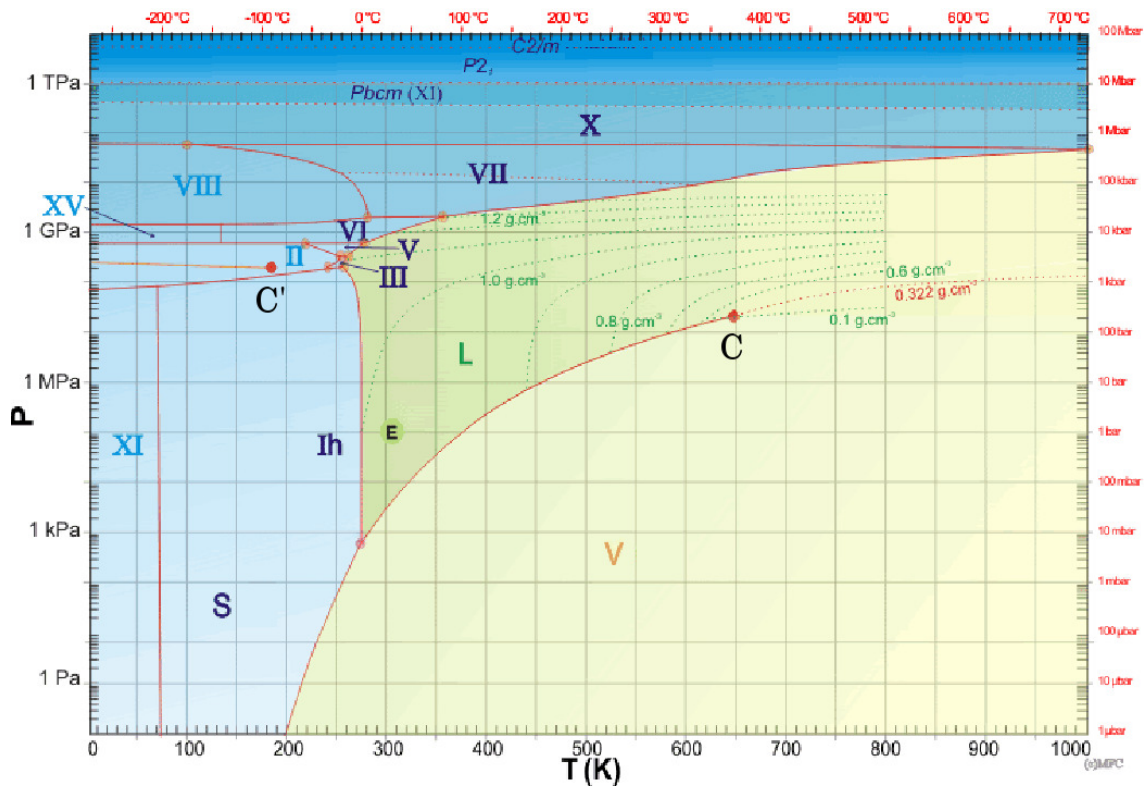
bicíclicos. A competição entre os dois tipos de estruturas pode ser explicada pela existência de dois mínimos na energia potencial  $U(r)$  que representa a interação entre pares de tetrâmeros, como mostra a figura 1.4.



**Figura 1.4** Energia potencial de interação entre dois tetrâmeros contendo dois mínimos correspondentes aos dois tipos de octâmeros-bicíclicos formados [2].

A presença das 4 ligações de Hidrogênio leva a água a apresentar uma gama de comportamentos não usuais, denominados anomalias [3], produzindo um diagrama de fases bastante rico. A figura 1.5, que passamos a descrever em detalhes, mostra as diferentes fases separadas por linhas de coexistência. Há também pontos onde três linhas de coexistência se encontram, ou pontos triplos. Além disso, o diagrama possui ao menos um ponto crítico, caracterizado por ser o término de uma linha de coexistência, a partir do qual os dois estados tornam-se indistinguíveis. Diversos pontos triplos e um, ou possivelmente, dois pontos críticos são mostrados no diagrama. A letra E representa o local em valores de temperatura e pressão típicas do planeta Terra, onde a água está em estado líquido (L). Mantendo a pressão do ponto E constante, a água está no estado sólido (S) para temperaturas abaixo de 273 K, em estado de vapor (V) para valores de temperatura acima de 373 K e líquida no intervalo  $273\text{ K} < T < 373\text{ K}$ . A linha de coexistência separando as fases de vapor e líquido termina em um ponto crítico. A curva tracejada vermelha é a chamada linha de Widom [4], determinada pela presença de picos no calor específico, que no ponto crítico dão origem à divergência que caracteriza a criticalidade. A linha de Widom não é uma separação de fases termodinâmicas, mas uma transição dinâmica entre um comportamento frágil e forte [5]. A maioria das diversas regiões de fases sólidas da água são nomeadas no diagrama com números romanos.

A baixíssimas temperaturas, na região da figura 1.5 ilustrada com C', funções do tipo resposta, como o calor específico e compressibilidade, crescem muito por estarem em uma região



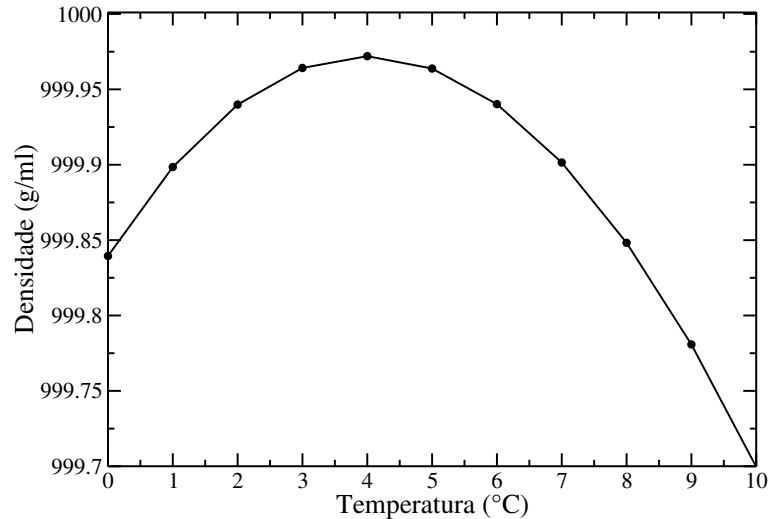
**Figura 1.5** Diagrama de fases da água constituído por dados experimentais, teóricos e de simulação [3].

metaestável. Como divergências associadas a estas funções representam criticalidade, Stanley e colaboradores propuseram a existência, nesta região do diagrama de fase, de um segundo ponto crítico [6]. Esta hipótese implica na existência de duas fases líquidas metaestáveis coexistentes, como mostra a linha vermelha a baixas temperaturas na figura 1.5. Esta coexistência termina no ponto crítico assinalado como um quadrado vermelho ao final da linha de coexistência.

Apesar da grande quantidade de estudos e informações sobre a água, muitas das suas características ainda não estão bem entendidas. Enquanto a maioria dos líquidos contraem-se sob resfriamento, a água se expande abaixo de  $4^{\circ}\text{C}$  à pressão ambiente [7], como mostra a figura 1.6. Isto é conhecido como a anomalia na densidade da água. Aquecendo-se a água de  $0^{\circ}\text{C}$  até  $4^{\circ}\text{C}$ , uma competição entre estruturas abertas de baixa densidade e fechadas de alta densidade acontece. O ganho de energia térmica quebra um número considerável de ligações de Hidrogênio, o que leva as estruturas abertas de baixa densidade a se tornarem metaestáveis em relação à estrutura fechada de alta densidade. Assim, o sistema se contrai.

O comportamento anômalo da água foi sugerindo há 300 anos [7], observação esta confirmada por uma série de experimentos [8, 9]. Além da anomalia na densidade, a água entre  $0.1$

MPa e 190 MPa exibe um aumento muito grande na compressibilidade [10, 11] e, à pressão atmosférica, um aumento na capacidade calorífica ao esfriar [12, 13]. A água, no entanto, não



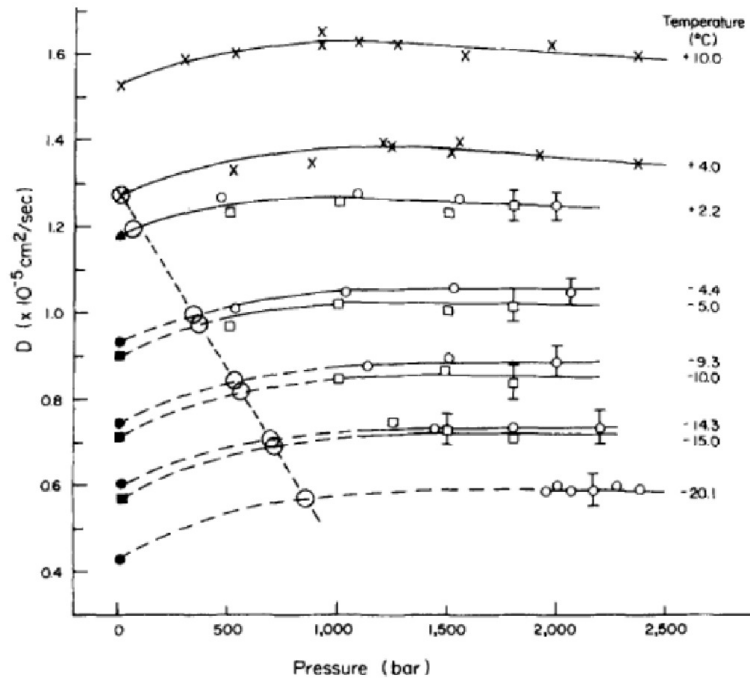
**Figura 1.6** Densidade em função da temperatura para a água à pressão de 1 atm [8].

é um caso isolado. Experimentos para Te [14], Ga, Bi, S [15, 16] e  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ , [17], como também simulações para sílica [18, 19, 20, 21], silício [22] e  $\text{BeF}_2$  [18], mostram anomalia na densidade.

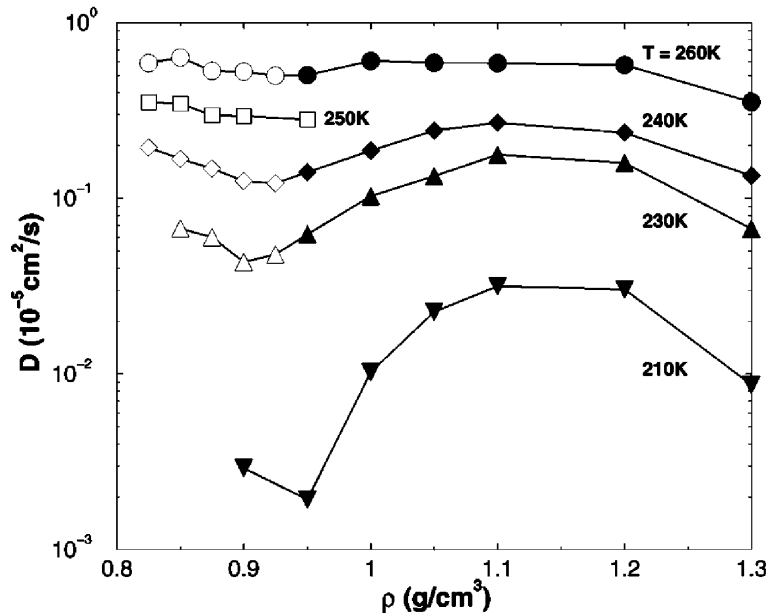
A literatura descreve mais de 70 anomalias para a água [23]. Não apenas a termodinâmica da água é anômala, mas também sua dinâmica. Experimentos para a água mostram que a constante de difusão,  $D$ , aumenta sob compressão para baixas temperaturas,  $T$ , até um valor máximo  $D_{\max}(T)$  em  $P = P_{D_{\max}}(T)$ , como mostra a figura 1.7. Os círculos abertos em diferentes isotermas são as pressões onde se têm máxima densidade para cada temperatura. O comportamento de líquidos normais, onde  $D$  decresce sob compressão, é reestabelecido na água apenas para alta pressão, por exemplo para  $P > P_{D_{\max}} \approx 1.1$  kbar a 10 °C [9].

Simulações numéricas para o modelo SPC/E<sup>1</sup> da água [25] recobram os resultados experimentais e, além disso, mostram que o comportamento anômalo de  $D$  se estende à região meta-estável da água, onde é líquida sob pressões negativas. Pressões negativas são complicadas de serem obtidas experimentalmente [24, 26, 27]. Nesta região,  $D$  decresce para pressões decrescentes até um valor mínimo,  $D_{\min}(T)$ , em alguma pressão  $P_{D_{\min}}(T)$ , e o comportamento normal, com  $D$  aumentando para pressões decrescentes, é reestabelecido apenas para  $P < P_{D_{\min}}(T)$  [24, 26, 27, 28]. Na figura 1.8, é possível notar facilmente para menores valores de temperatura, um máximo e um mínimo de  $D$  em função da densidade  $\rho$  do sistema, mostrando, desta

<sup>1</sup>Do inglês *extended simple point charge*



**Figura 1.7** Coeficiente de difusão em função da pressão para temperaturas distintas, obtido experimentalmente [9].



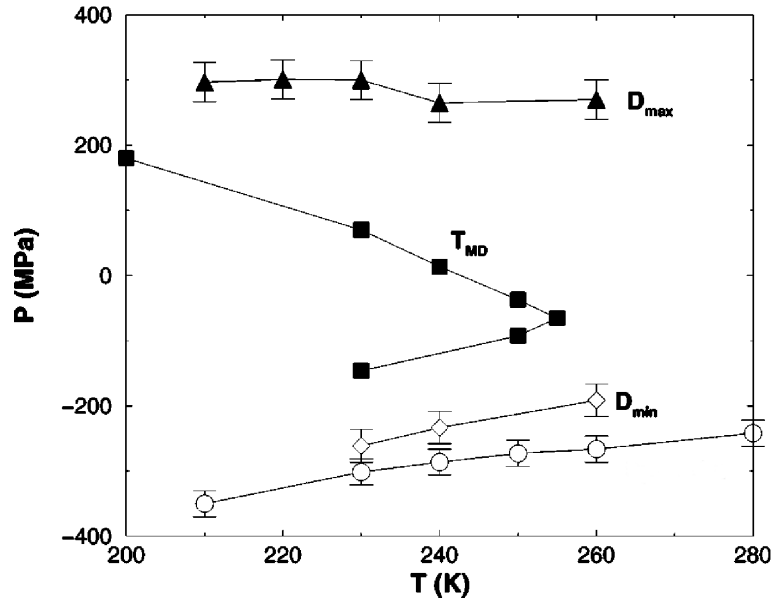
**Figura 1.8** Coeficiente de difusão em função da densidade para temperaturas distintas, obtido por simulação computacional para o modelo SPC/E [24].

forma, comportamento anômalo para a constante de difusão, que para líquidos normais deveria aumentar a medida que a densidade diminui. Isso é explicado pelo fato de que, para baixas temperaturas, a diminuição da densidade promove um ordenamento tetraédrico local, levando a uma diminuição de  $D$ . Também, com relação às anomalias dinâmicas, a água não é um caso isolado, sílica [20, 19] e silício [29] apresentam também um comportamento anômalo na difusão.

É razoável pensar que estrutura e anomalias estão profundamente relacionadas. Assim estabelecer a conexão entre estrutura e termodinâmica e o comportamento dinâmico da água é um passo fundamental, no sentido de se entender a fonte destas anomalias. Pensando em medir a estrutura em líquidos, Errington e Debenedetti [26] propuseram duas métricas simples: um parâmetro de ordem translacional,  $t$ , que mede a tendência de pares de moléculas em adotar separações preferenciais, e o parâmetro de ordem orientacional,  $q$ , que quantifica a extensão com que uma molécula e seus quatro primeiros vizinhos assumem uma configuração tetragonal. Para outras configurações cristalinas, pode-se usar o parâmetro de ordem proposto por Steinhardt *et al.* [30],  $Q_6$ , que depende do número de vizinhos tomados em conta para cada molécula. Para um sistema completamente descorrelacionado (gás ideal)  $t$  e  $q$  devem ser zero, enquanto  $Q_6$  é igual a um sobre a raiz quadrada do número de vizinhos. Para um cristal,  $t$ ,  $q$  e  $Q_6$  são grandes. Torquato *et al.* [31] introduziram uma maneira sistemática de estudar a ordem estrutural em líquidos, mapeando o plano  $t - q$ . Eles referem-se a este plano como o mapa de ordem do sistema. Errington e Debenedetti usaram o mapa de ordem para investigar a ordem estrutural no modelo de simulação SPC/E para a água [26].

Em líquidos normais,  $t$  e  $q$  aumentam sob compressão, uma vez que o sistema tende a se tornar mais estruturado. Foi encontrado que no modelo SPC/E para a água ambos  $t$  e  $q$  decrescem sob compressão em uma certa região do diagrama de pressão-temperatura [26]. Esta região é referida como a região de anomalia estrutural. Errington e Debenedetti mostraram também que, dentro da região de anomalia estrutural, todas as trilhas formadas pelos pontos  $(t, q)$  colapsam em uma linha simples. Isto significa que os parâmetros de ordem translacional e orientacional são acoplados. Fora da região estruturalmente anômala, estes pontos descrevem uma região bidimensional, significando que  $t$  e  $q$  são independentes. Em seguida, Shell, Debenedetti, e Panagiotopoulos [20] usaram os dois parâmetros de ordem para estudar o caso da sílica. Ambos os parâmetros demonstraram serem anômalos para o modelo de simulação da sílica e o acoplamento entre  $t$  e  $q$  não existe para nenhum espaço de parâmetros neste material.

Usando Dinâmica Molecular, Errington e Debenedetti [26] e Netz *et al.* [24, 32, 33, 34] mostraram que na água SPC/E as anomalias dinâmica e termodinâmica formam domínios no diagrama  $P$ - $T$ , mostrados na figura 1.9, onde a região de anomalia na difusão engloba a região



**Figura 1.9** Quadrados representam anomalias termodinâmicas, enquanto losangos e triângulos, anomalias dinâmicas, os círculos representam uma linha espínodal para o modelo SPC/E [24].

de anomalia na densidade. Adicionalmente, Errington e Debenedetti [26] mostraram que a região de anomalia estrutural engloba tanto a região de anomalia na difusão quanto a região de anomalia na densidade.

Para explicar de uma forma mais conceitual as anomalias da água existem, basicamente, três hipóteses:

1. Conjectura de limite de estabilidade: na região onde as anomalias são observadas existiria uma linha espínodal (limite de estabilidade) que seria reentrante [35].
2. Hipótese da existência de um segundo ponto crítico: existiriam na região metaestável da água duas fases líquidas em coexistência [6]. A linha de coexistência entre estas fases terminaria em um ponto crítico. As anomalias seriam, então, decorrentes das flutuações críticas na vizinhança do ponto.
3. Hipótese de inexistência de singularidade: de acordo com esta teoria as anomalias seriam provenientes do comportamento não usual da densidade [36].

Infelizmente, resultados experimentais na região superfria são muito difíceis de serem obtidos. O sistema simplesmente condensa ou solidifica. A presença, no entanto, de duas fases amorfas, uma de baixa densidade e outra de alta densidade, a baixíssimas temperaturas [37, 38]



dá indícios da presença de duas fases líquidas, uma fase líquida de baixa densidade e uma fase líquida de alta densidade. Experimentalmente, no entanto, a presença destas duas fases líquidas ainda é tema de debate.

É necessário, então, buscar alternativas para verificar se realmente as duas fases líquidas da água poderiam existir. Simulação computacional é a alternativa mais viável. Vários modelos atomísticos clássicos para a água têm sido propostos [23]. Eles podem ser com três, quatro ou cinco cargas parciais localizadas e interagindo por potenciais coulombianos, algumas tendo interações do tipo Lennard-Jones entre os centros dos Oxigênios e Hidrogênios e outras apenas entre os Oxigênios. Um número considerável destas aproximações reproduzem bem muitas das anomalias presentes na água. Contudo, estes modelos são ajustados para reproduzir uma determinada propriedade e possuem muitos parâmetros, o que torna difícil extrair deles o mecanismo físico que há por trás das anomalias.

Modelos efetivos são uma alternativa para compreender as anomalias do estado líquido, uma vez que capturam o mecanismo físico na forma do potencial de interação entre moléculas ou grupos de moléculas. Como o sistema não apresenta uma estrutura molecular específica, é possível usar tais modelos efetivos para diversos sistemas que compartilham o mesmo mecanismo. Uma classe destes modelos envolve o uso de potenciais esféricamente simétricos. No caso da molécula de água, que é anisotrópica, o uso de potenciais isotrópicos está ligada à hipótese de que algumas propriedades anômalas da água se devem a um comportamento físico mesoscópico e não molecular, ou seja, se devem a um comportamento de fluido complexo de água. Ao se modelar a água com potenciais esféricamente simétricos implica supor que a água é um fluido complexo, ou seja, um fluido no qual a dinâmica e termodinâmica não estão associadas à escala molecular, mas a uma escala de agregados mesoscópicos. Em outras palavras, as anomalias termodinâmicas e dinâmicas da água estão ligadas ao fato de que a água, por formar ligações de Hidrogênio, apresenta agregados mesoscópicos transitórios. Se a água for realmente um fluido complexo é de se esperar que algum modelo esféricamente simétrico de duas escalas descreva, ao menos qualitativamente, as propriedades anômalas da água.

No caso específico de buscarmos o modelo isotrópico para a água, surge então o desafio de obter um modelo esféricamente simétrico derivado de alguma formulação atomística, possuindo assim uma ligação mais direta com a água. No intuito de construir um potencial de pares isotrópico simples, capaz de descrever as anomalias da água, inúmeros modelos em que um sistema simples de partículas interage via potenciais de caroço atenuado têm sido propostos [39]. Eles possuem um caroço repulsivo que exhibe uma região de atenuamento, onde uma mudança de curvatura aparece. Esta região pode ser um ombro discreto [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51] ou um ombro contínuo [52, 53, 54, 55, 56,

57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 50, 64, 65, 61, 66] ou ainda uma rampa [67, 68, 69]. Nestes casos de ombro suave e rampa, anomalias na densidade, na difusão e estrutural são observadas.

A possibilidade de que um sistema de uma única componente apresente duas fases líquidas, cuja coexistência termine em um segundo ponto crítico (o primeiro ponto crítico seria entre a fase líquida e a fase gasosa), foi proposta inicialmente por Hemmer e Stell [67]. Estes autores propuseram que um potencial com duas escalas apresentaria dupla criticalidade se uma das escalas fosse atrativa. Deste trabalho, diversos modelos têm sido propostos para descrever a possível dupla criticalidade da água [44, 45, 49, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 64, 65, 66, 68, 69, 70]. Sob certas condições a dupla criticalidade coexiste com a presença de anomalias dinâmicas e termodinâmicas. Estes modelos, no entanto, não exploram a natureza das duas fases líquidas que coexistiriam abaixo do ponto crítico. Uma questão relevante para a modelagem da água é se estas duas fases apresentam uma linha de coexistência com inclinação negativa, o que indicaria uma fase líquida mais densa e mais entrópica que a fase líquida menos densa. A hipótese de que a linha de coexistência entre as duas fases líquidas apresenta inclinação negativa é aceita para a água e seria um teste interessante para os modelos esfericamente simétricos. Para testar se este é o caso, iremos analisar uma família de modelos esfericamente simétricos, para verificar como são as fases líquidas e como é a região de coexistência. Além disso, iremos utilizar a curva universal para sistemas no ponto crítico, com a hipótese de classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões [71], para verificar se a família de modelos propostos na transição gás-líquido pertencem também a essa mesma classe de universalidade.

Também realizamos estudos com sistemas confinados por nanotubos. Existem muitos estudos sobre sistemas nanoconfinados, devido às mudanças de comportamento causadas pelo confinamento. O estudo de sistemas anômalos em confinamento tem sido alvo de muitos estudos, não apenas pela gama de aplicações mas também pelo fato de sistemas nanoconfinados apresentarem propriedades bastante diferentes de sistemas confinados em mesoescalas ou fora de confinamento [72].

A água possui diversas anomalias mesmo fora do confinamento. No caso da água confinada, diversas tentativas têm sido feitas para entender suas propriedades termodinâmicas e dinâmicas. Nanotubos têm sido utilizados para simular água confinada dentro de organismos vivos, como também em aplicações tecnológicas como dessalinização da água [73]. Dentre essas utilidades, o confinamento em nanotubos é também utilizado para evitar a cristalização espontânea da água abaixo do ponto de fusão, para valores fora do confinamento, possibilitando, assim, uma análise da região de existência do hipotético segundo ponto crítico.

Simulações com modelos moleculares de água mostram que o confinamento em nanoescala causa redução na temperatura de fusão no centro do canal, enquanto que a água cristaliza

na superfície do canal [74, 75, 76, 77, 78]. As propriedades difusivas da água também são afetadas pelo confinamento. A mobilidade tem aumento maior do que se prevê em teorias clássicas de campo médio para fluxo, como demonstrado em experimentos [79, 80, 81]. A partir de um certo valor do raio do nanotubo, a constante de difusão aumenta a medida que o raio diminui [75, 82, 83, 84, 85]. Um aumento semelhante é encontrado para o fluxo em sistemas confinados, como mostram experimentos [86] e simulações [87, 88, 89]. Para a difusão, estudos mostram apenas um decréscimo gradual a medida que o raio do nanotubo diminui [90, 91, 92] enquanto outros [75, 82, 83, 84, 85] mostram um mínimo no fluxo.

A água confinada também exibe um comportamento distinto quanto à formação estrutural. Ela tende a se dispor em camadas [85, 93, 89], além de cristalizar em condições de temperatura e pressão onde se esperaria um comportamento líquido e sem estrutura. Apesar de simulações [94] não encontrarem estruturas em camadas, outros trabalhos [95, 96] obtiveram formação em camadas para o mesmo tipo de nanotubo e mesmos valores de temperatura e pressão. Tais diferenças se devem aos modelos de água utilizados e parâmetros de campos de força [94].

Este tese está dividida como segue. No capítulo 2, descrevemos as técnicas de simulação e potenciais que utilizaremos, tais como as duas famílias de potenciais de interação, as técnicas de Monte Carlo e Dinâmica Molecular e troca de réplicas. Descrevermos também toda a técnica utilizada no estudo de confinamento por nanotubo. No capítulo 3, descrevemos as técnicas para estudo da separação de fases, como a técnica de repesagem de histogramas. No capítulo 4, introduzimos um modelo efetivo, onde aglomerados mesoscópicos interagem através de duas escalas representando as ligações de van der Waals (interação próxima e fraca) e ligações de Hidrogênio (interação distante e forte). Mostramos que este modelo reproduz qualitativamente as anomalias dinâmicas e termodinâmicas da água. Igualmente, mostramos como um aumento da influência das ligações de Hidrogênio produz o surgimento do segundo ponto crítico. No capítulo 5, usamos o potencial de duas escalas para observar a formação de camadas de água sob confinamento. O capítulo 6 encerra a tese com as conclusões.

## Técnicas de Simulação

Neste capítulo, vamos apresentar os métodos utilizados para realizar as simulações nos nossos sistemas de interesse.

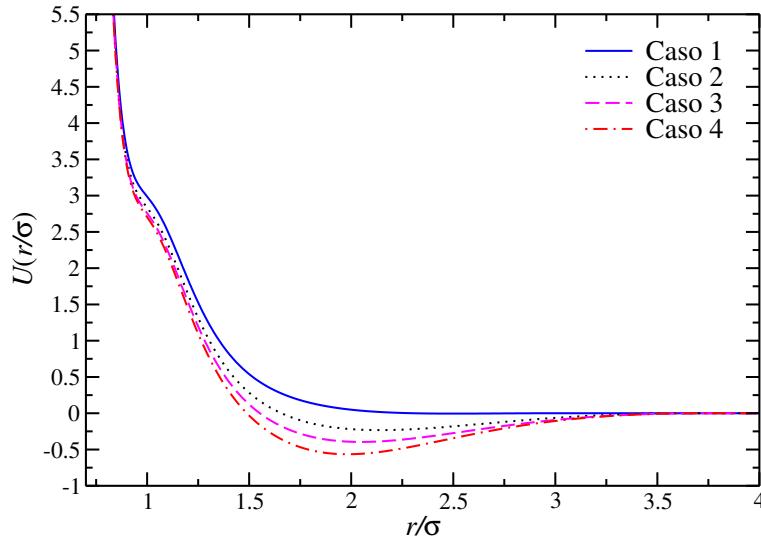
### 2.1 Modelo e Detalhes de Simulação

Nesta tese, estudamos potenciais de pares contínuos com duas escalas de comprimento para sistemas de uma componente. A metodologia de estudo envolve simulações Monte Carlo no ensemble grande canônico (GCMC, do inglês *Grand Canonical Monte Carlo*), onde o potencial químico  $\mu$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$  são constantes com  $V = L^3$ , onde  $L$  representa o valor do lado da caixa cúbica de simulação usada. Esta caixa de simulação possui condições de contorno periódicas nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

A família de potenciais que apresentamos aqui possui um ombro repulsivo na primeira escala de comprimento e um poço atrativo para a segunda escala. Os potenciais dados na equação (2.1), com o auxílio da tabela 2.1, estão ilustrados na figura 2.1. Interessados em observar os efeitos causados pela variação da profundidade do poço atrativo, cada potencial se diferencia dos demais pela profundidade desse poço. O poço atrativo possui quatro valores de profundidades dependendo do caso, onde o caso 1 possui o poço atrativo menos intenso e o caso 4 a atração mais forte. Os potenciais relacionados aos casos 2, 3 e 4 têm raio de corte em torno de  $r_c = 3.7\sigma$ , enquanto, para o caso 1, o raio de corte é em torno de  $r_c = 3\sigma$ . Mais precisamente, o raio de corte é no ponto onde a força é nula após o mínimo de  $U(r)$  em cada caso. Todos os potenciais são deslocados a fim de termos  $U(r) = 0$  no valor do raio de corte  $r_c$ .

A expressão dos potenciais, equação (2.1), é composta por um potencial tipo Lennard-Jones na primeira parte e três lorentzianas na segunda parte, com os parâmetros definidos na tabela 2.1, denominados de potenciais do tipo Lennard-Jones-Lorentzianas (LJL).

$$\frac{U(r)}{\varepsilon} = \varepsilon' \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^{k=3} \frac{B_i}{B_i^2 + (r/\sigma - C_i)^2} \quad (2.1)$$



**Figura 2.1** Interação de pares do potencial LJJ como função da distância  $r/\sigma$ .

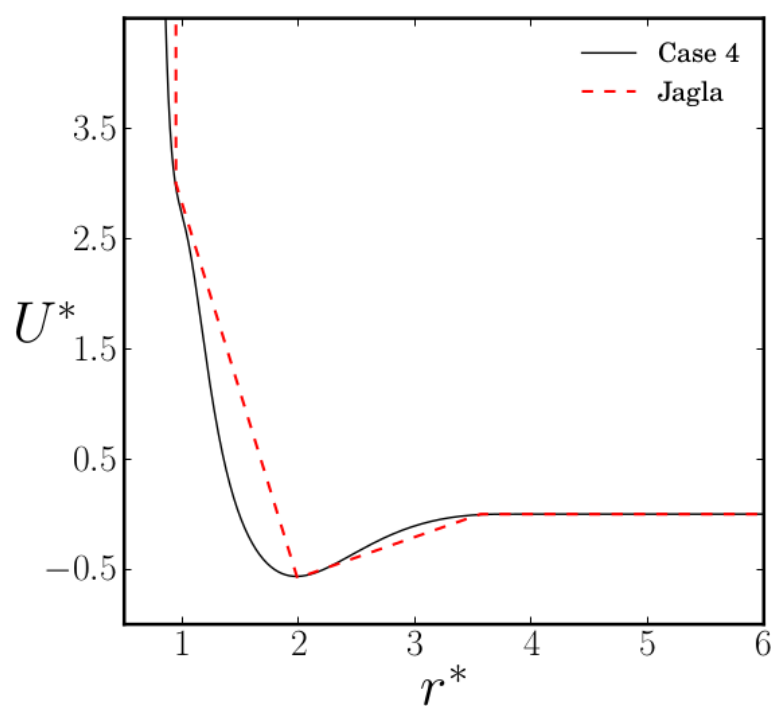
**Tabela 2.1** Parâmetros usados para gerar os potenciais LJJ.

Valores dos parâmetros	Valores dos parâmetros	Caso
$\varepsilon' = 0.60$	$k = 3$	$B_2 = \begin{cases} \text{Caso 1} \\ \text{Caso 2} \\ \text{Caso 3} \\ \text{Caso 4} \end{cases}$
$B_1 = 0.30$	$C_1 = 1.00$	
$B_2 = \begin{cases} -3.0 \\ -1.5 \\ -1.2 \\ -1.0 \end{cases}$	$C_2 = 1.80$	
$B_3 = 2.00$	$C_3 = 3.00$	

Nosso potencial, como ilustrado na figura 2.2 foi construído baseado no potencial Jagla tipo rampa de duas escalas de comprimento [97], mas com uma forma suave. Em nossa parametrização, a parte atrativa do potencial foi aumentada, então nós pudemos testar não apenas o efeito de forças contínuas mas também da profundidade de atração. Potenciais suaves, sem derivadas descontínuas, como as presentes no potencial do tipo Jagla, são mais físicos e possuem propriedades adicionais [56], não presentes nos potenciais rampa e duplo poço.

Todas as quantidades físicas são dadas em unidades reduzidas, como mostram as equações (2.2).

$$r^* = \frac{r}{\sigma}; U^* = \frac{U}{\varepsilon}; T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}; p^* = \frac{\sigma^3}{\varepsilon} p; \rho^* = \rho \sigma^3; s^* = \frac{s}{k_B}; \mu^* = \frac{\mu}{\varepsilon} \quad (2.2)$$



**Figura 2.2** Equivalência entre o potencial definido por Xu *et al.* [98] e nosso potencial contínuo. A interpretação dos parâmetros pode ser visto em Xu *et al.* [98].

## 2.2 Simulação em Dinâmica Molecular no Ensemble Canônico

Nos sistemas estudados usando simulações em Dinâmica Molecular (MD), usamos 512 partículas em uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas em todas as direções. As simulações foram realizadas no ensemble Canônico (ou ensemble  $NVT$ , com número de partículas  $N$ , volume  $V$  e temperatura  $T$  fixos), usando o termostato Nose-Hoover [99, 100] com parâmetro de acoplamento  $Q = 2$  para manter a temperatura fixa. A interação partícula-partícula foi considerada até o raio de corte característico. As configurações iniciais dos sistemas foram escolhidas como estruturas líquidas. O estado de equilíbrio foi atingido depois de  $5 \times 10^5$  passos, seguidos por  $8 \times 10^5$  passos de produção de dados. Para a integração das equações de movimento, utilizamos o método de velocity-Verlet [101], com um passo de simulação  $\Delta t = 0.001$  em unidades reduzidas de Lennard-Jones. A média das quantidades físicas foi obtida usando 50 amostras descorrelacionadas. A estabilidade termodinâmica do sistema foi verificada pela análise da dependência da pressão com a densidade a temperatura constante, junto com o comportamento de energia com o tempo. Nas simulações MD, os efeitos de tamanho foram controlados pela utilização de sistemas grandes o suficiente, ou seja, as flutuações não afetam fortemente o sistema.

As propriedades estruturais do fluido foram obtidas através da verificação do parâmetro de ordem translacional [20, 26, 102], definido como

$$t \equiv \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi, \quad \text{onde} \quad \begin{cases} \xi &= r\rho^{1/3}, \\ \xi_c &= r_c\rho^{1/3}, \end{cases} \quad (2.3)$$

onde  $r\rho^{1/3}$  representa o número médio de partículas a uma distância  $r$  e  $g(\xi)$  é a função distribuição radial. A função distribuição radial é dada por

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i(\tau) - \mathbf{r}_j(\tau)|, \quad (2.4)$$

onde  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$  são as coordenadas das partículas  $i$  e  $j$  no tempo  $\tau$ ,  $V$  e  $N$  são o volume e o número de partículas, respectivamente, e  $\langle \dots \rangle$  indicam uma média sobre todas as partículas.

O comportamento dinâmico foi obtido através do coeficiente de difusão  $D$ , relacionado ao deslocamento quadrático médio (MSD, do inglês *Mean Square Displacement*) da relação de Einstein,

$$D^* = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle}{6\tau}, \quad \langle \Delta r(\tau)^2 \rangle = \langle [\mathbf{r}_i(\tau_0 + \tau) - \mathbf{r}_i(\tau_0)]^2 \rangle, \quad (2.5)$$

onde  $\Delta r$  representa a distância percorrida por uma partícula entre dois passos de integração da equação de movimento.

A entropia configuracional de excesso, definida como a diferença entre a entropia de um fluido real e de um gas ideal nas mesmas temperatura e densidade, foi também calculada. A expressão foi aproximada por uma contribuição de dois corpos

$$s_e \sim s_2 = -2\pi\rho \int_0^\infty [g(r) \ln g(r) - g(r) + 1] r^2 dr, \quad (2.6)$$

### 2.3 Simulação Monte Carlo no Ensemble Grande Canônico

Também estudamos essa família de potenciais utilizando técnicas de simulação de Monte Carlo (MC). O método de Monte Carlo faz uma varredura pelo espaço de configurações microscópicas do sistema estudado através de pequenas perturbações configuracionais, dessa varredura é possível obter médias de observáveis que tenha correspondência às médias de ensemble da mecânica estatística. O método foi proposto por Metropolis *et al.* [103]. As perturbações podem ser, dentre outros pequenos movimentos, um deslocamento de partícula. O resultado define o chamado Monte Carlo Canônico (NVT).

Através de estudos realizados por Norman e Filinov, surge a técnica de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (GCMC) [104]. Desta forma, o sistema tem flutuação no número de partículas  $N$  e na energia  $E$ , pois o potencial químico  $\mu$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$  são fixos nesse ensemble. Esta característica é particularmente interessante no estudo de transições de fase, especialmente nas proximidades de um ponto crítico, onde grandes flutuações em densidade são esperadas.

Através de um movimento típico de uma simulação GCMC, é possível realizar a remoção ou adição de uma partícula em um sistema de uma única componente. Além disso, é possível também realizar deslocamentos de uma partícula. A maneira mais simples de fazer tais tentativas é de forma completamente aleatória: na adição, a posição de uma nova partícula é escolhida aleatoriamente, enquanto na remoção, a partícula a ser removida é escolhida de forma também aleatória. Já para o deslocamento, uma partícula, escolhida aleatoriamente, é movida para uma nova posição, sendo tal deslocamento também escolhido de forma aleatória. Como é usual na técnica de GCMC, as probabilidades de aceitação de deslocamento, inserção e remoção de uma única partícula seguem as formas usuais [105]:

- Deslocamento aleatório de uma partícula da posição  $R_i$  para a posição  $R_f$



$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(R_i \rightarrow R_f) = \min \left[ 1, e^{-\beta \Delta U} \right] \quad (2.7)$$

- Inserção aleatória de uma partícula  $i$

$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(N \rightarrow N+1) = \min \left[ 1, \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right) \frac{e^{\beta \mu_i}}{(N+1)} e^{-\beta \Delta U} \right]. \quad (2.8)$$

- Remoção aleatória de uma partícula  $i$

$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(N \rightarrow N-1) = \min \left[ 1, \left( \frac{\Lambda^3}{V} \right) \frac{N}{e^{\beta \mu_i}} e^{-\beta \Delta U} \right], \quad (2.9)$$

onde  $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$  é o comprimento de onda térmico de de Broglie e  $\beta = 1/k_B T$ , o inverso da energia térmica. Nas equações acima,  $\mu_i$  é o potencial químico da espécie química a ser adicionada/removida, enquanto  $N$  é o número de partículas.

Na descrição de fases fluidas, a característica do ensemble grande canônico de um número de partículas variável é extremamente útil. No caso da coexistência gás-líquido, por exemplo na proximidade de um ponto crítico, as flutuações acentuadas, que são esperadas, podem, em princípio, fornecer um mapeamento das duas fases numa única simulação. No caso de uma simulação no ensemble canônico, por outro lado, é absolutamente impossível tal mapeamento com apenas uma simulação, já que, neste ensemble, a simulação deve ser executada com um número de partículas fixo. O procedimento a ser seguido numa simulação GCMC é bastante simples: fixam-se a temperatura  $T$ , o volume da caixa de simulação  $V$  e o potencial químico  $\mu$ , a fim de simular o ponto termodinâmico de interesse.

## 2.4 A técnica de Réplicas

As simulações de sistemas complexos têm diversas dificuldades, principalmente a baixas temperaturas, onde o sistema pode ficar preso em configurações metaestáveis correspondentes a um mínimo local. Diversas técnicas computacionais foram desenvolvidas nas últimas décadas para analisar essas regiões de baixas temperaturas. Aqui descrevemos brevemente a técnica que utilizamos para explorar tais regiões.

As origens da técnica de simulação denominada aqui como troca de réplicas PT<sup>1</sup> podem ser atribuídas Swendsen e Wang [106], onde réplicas de um sistema de interesse foram simuladas

---

<sup>1</sup>Do inglês *parallel tempering*.

em uma série de temperaturas. Réplicas com temperaturas adjacentes podem sofrer trocas de informações configuracionais. A técnica mais familiar de troca de réplicas com trocas completas de informações configuracionais foi formulada por Geyer [107]. Inicialmente, aplicações do novo método foram limitadas para problemas em mecânica estatística. Posteriormente, seu uso se estendeu para simulações Monte Carlo de biomoléculas [108], determinação de estrutura de raio X [109] e utilização da técnica na versão para Dinâmica Molecular [110], dentre outras formas de emprego.

Ao utilizar a técnica de troca de réplicas, consideramos  $n$ -sistemas e, em cada um deles, realizamos uma simulação no ensemble  $NVT$ , onde cada sistema está num estado termodinâmico diferente. Normalmente, mas não é necessário, os  $n$ -sistemas possuem temperaturas diferentes. Assumimos que o sistema  $i$  possua temperatura  $T_i$  e energia  $E_i$ , e que as temperaturas se relacionam de forma crescente, tal que  $T_1 < T_2 \cdots < T_n$ . A ideia da técnica é incluir na simulação uma tentativa de movimento com a troca de pares de sistemas, escolhidos aleatoriamente, e que pertençam a estados termodinâmicos distintos, fazendo então trocas entre sistemas de alta e baixa temperaturas. A probabilidade de aceitação  $\mathcal{P}^{\text{acc}}(i \longleftrightarrow j)$  para realizar a troca  $(i, \beta_i) \rightarrow (i, \beta_j)$  e  $(j, \beta_j) \rightarrow (j, \beta_i)$  entre os sistemas  $i$  e  $j$  é dada por [105]

$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(i \longleftrightarrow j) = \min [1, (\exp\{(\beta_i - \beta_j)[E_i - E_j]\})] . \quad (2.10)$$

O custo computacional da técnica é baixo, já que a energia total do sistema é conhecida, evitando, assim, cálculos adicionais para sua implementação.

Do ponto de vista da análise de transições entre fases fluidas a baixas temperaturas, a técnica de troca de réplicas no ensemble canônico não é útil, já que os sistemas de análise são simulados no ensemble grande canônico. Como o número de partículas do sistema tem variações, é necessário utilizar uma técnica de troca de réplicas apropriada ao ensemble, no qual nossos sistemas estão sendo simulados.

### 2.4.1 Troca de réplicas HPT

Numa simulação em GCMC, a principal característica é o número variável de partículas, impossibilitando, desta forma, a utilização da técnica de troca de réplicas, da maneira como foi apresentada até o momento. Utilizando tais simulações sem usar réplicas torna mais difícil a construção mais completa da separação de fases gás-líquido, restringindo sua construção à temperaturas próximas ao ponto crítico gás-líquido. Em todo o caso, se a temperatura está bem abaixo de  $T_c$ , a probabilidade de o sistema apresentar flutuações espontâneas entre as fases de líquido e gás é muito baixa para a escala de tempo de uma simulação e as barreiras de

energia são muito elevadas, impossibilitando, assim, a amostragem de outras regiões relevantes do diagrama de fases.

Para contornar esse problema, Yan e de Pablo [111] desenvolveram uma nova técnica, denominada aqui por troca de réplicas HPT<sup>2</sup>. A ideia é que as flutuações entre as fases de gás e líquido ocorrem próximas ao ponto crítico. Desta forma, o objetivo da técnica de réplicas HPT é garantir que essas flutuações sejam transmitidas para temperaturas bem abaixo do ponto crítico. Temos que a nova configuração para os sistemas  $i$ , dada agora por  $(E_i, N_i, \beta_j, \mu_j)$ , e  $j$ , dada por  $(E_j, N_j, \beta_i, \mu_i)$  é aceita com probabilidade  $\mathcal{P}^{\text{acc}}(i \longleftrightarrow j)$  dada por [105, 111]

$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(i \longleftrightarrow j) = \min [1, \exp\{(\beta_j \mu_j - \beta_i \mu_i)(N_i - N_j) - (\beta_i - \beta_j)[E_i - E_j]\}] . \quad (2.11)$$

Desta forma, simulações que utilizam a técnica de troca de réplicas HPT devem ser capazes de gerar funções de probabilidade de densidade que contenham picos nas fases líquida e gasosa próximas à coexistência. Assim, esse tipo de movimento tentativa foi empregado para obter amostragem de coexistência para temperaturas bem abaixo de  $T_c$ .

Para determinar propriedades nessas regiões de coexistência, e também os diagramas de fase, foi empregada a técnica de repesagem de histogramas, descrita no próximo capítulo.

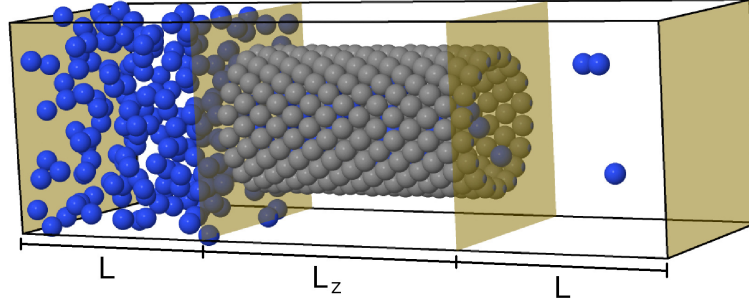
## 2.5 Confinamento por nanotubo

Outro problema estudado nesta tese envolve sistemas confinados e interagindo através de potenciais de duas escalas. Baseados nos trabalhos de Papadopoulos *et al.* [112] e Bordin *et al.* [89], analisamos o fluxo de um sistema homogêneo de partículas através de um nanotubo. O sistema, visto na figura 2.3, possui uma única temperatura e é composto por 3 regiões distintas: dois volumes de controle e uma região de confinamento pelo nanotubo. Os dois volumes de controle, localizados nos extremos do sistema, são regiões cúbicas de lado  $L$  e partículas dentro de seus limites são simuladas via Monte Carlo GCMC. As densidades médias de partículas média nos volumes de controle são determinadas pelo valor do seu respectivo potencial químico e obtida através de passos aleatórios de criação e destruição de partículas neutras com diâmetro  $\sigma$ . Pequenos deslocamentos também são tentados nessa região.

As partículas do fluido interagem entre si através de potenciais efetivos. Foi analisada uma família de 3 potenciais de interação de pares para partículas do fluido. Os potenciais são dados pela equação (2.12), onde o primeiro termo corresponde ao potencial de Lennard-Jones [105],

---

<sup>2</sup>Do inglês *Hyper-parallel tempering*.



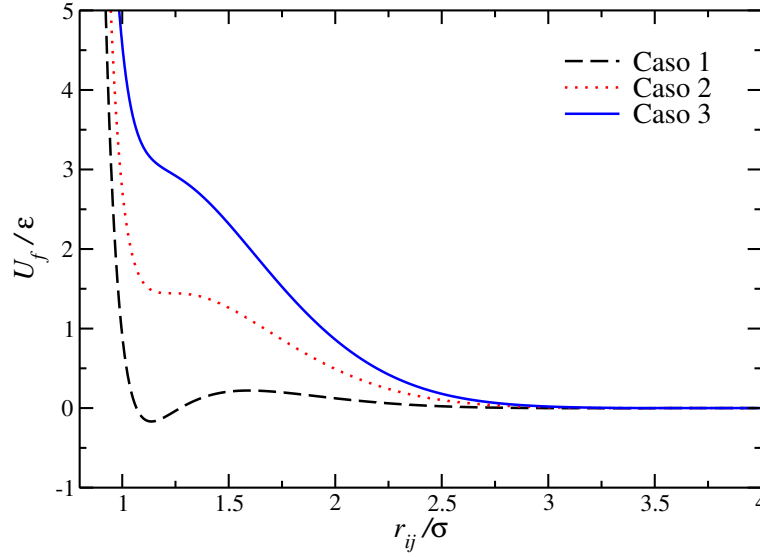
**Figura 2.3** Representação da caixa de simulação mostrando dois volumes cúbicos de controle de lado  $L$  ligadas por um nanotubo de comprimento  $L_z$ . Partículas do fluido podem ser observadas no interior do nanotubo e nos dois volumes de controle.

enquanto o segundo termo é equivalente a uma gaussiana centrada em  $r_0$ ,

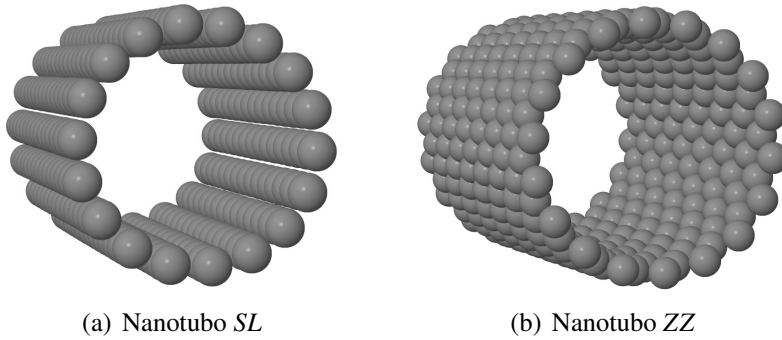
$$U_f(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + u_0 \epsilon \exp \left[ -\frac{1}{c^2} \left( \frac{r_{ij} - r_0}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (2.12)$$

onde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ,  $c = 1$  e  $r_0 = 0.7\sigma$ . Os potenciais diferem entre si pelo valor de  $u_0$ . Os casos 1, 2 e 3 têm valores de  $u_0 = 1, 3$  e  $5$ , respectivamente. As formas desses potenciais podem ser vistas na figura (2.4). Os potenciais 2 e 3 apresentam duas escalas de comprimento: uma próxima do valor de  $r_{ij} = \sigma$  e outra em torno de  $r_{ij} = 2\sigma$ . Essas duas escalas são separadas por uma barreira de energia. O potencial 1 apresenta a escala de comprimento próxima de  $r_{ij} = \sigma$ , sem uma barreira energética tão significativa como nos casos 2 e 3.

Na região intermediária, ao longo da direção  $z$ , inserimos um nanotubo de comprimento  $L_z$  e diâmetro  $2a$  com centro radial localizado no centro do plano  $xy$ . Dois tipos de estruturas de nanotubos foram analisados, mostradas nas figuras 2.5(a) e 2.5(b). Para o nanotubo  $SL$ , figura 2.5(a), se o imaginássemos cortado axialmente e estendido como uma folha, teríamos uma célula unitária de simetria quadrada, onde a distância entre os centros de duas partículas vizinhas é de  $\sigma$ . Para o nanotubo  $ZZ$ , 2.5(b), teríamos uma célula unitária de simetria triangular, preservando a distância  $\sigma$  para partículas vizinhas. O nanotubo é composto por partículas neutras e fixas com diâmetro  $\sigma$ . Com relação à distância axial de centro a centro entre partículas de anéis vizinhos do nanotubo, temos uma distância de  $\sigma$  para nanotubos do tipo  $SL$  e uma distância de, aproximadamente,  $0.866\sigma$  para nanotubos do tipo  $ZZ$ . A interação entre partículas do fluido e das paredes do nanotubo é repulsiva e dada através do potencial Weeks-Chandler-



**Figura 2.4** Família de potenciais de interação de pares para partículas do fluido.



**Figura 2.5** Representação dos dois tipos de estruturas de nanotubos utilizados.

Andersen (WCA) [101]

$$U_{\text{WCA}} = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(r) - U_{\text{LJ}}(r_c), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (2.13)$$

onde  $U_{\text{LJ}}$  é o potencial Lennard-Jones,  $r_c = 2^{1/6}\sigma$  e  $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , sendo que  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$  são os vetores posição da partícula  $i$  do fluido e da partícula  $j$  do nanotubo. Nessa região, as partículas sofrem apenas pequenos deslocamentos com probabilidade de aceitação dada pela equação (2.7). Com relação aos limites do sistema, existem condições de contorno periódicas apenas no plano  $xy$  nos dois volumes de controle. O confinamento na direção  $z$  se dá através da presença de paredes refletoras, como mostra a figura 2.3. O raio do nanotubo varia de  $a = 0.5\sigma$  até  $a = 5.0\sigma$  e,

para os volumes de controle,  $L = 10\sigma$  para nanotubos com raio  $a \leq 4\sigma$  e  $L = 2a + 2\sigma$  para demais casos. Como no nanotubo existem partículas de diâmetro  $\sigma$ , temos um raio efetivo de aproximadamente  $a_{\text{eff}} = a - \sigma/2$ .

Após estabelecidas as condições iniciais do sistema, realizamos as simulações. Como dito anteriormente, realizamos passos tentativa de criação ou destruição de partículas, usando as equações (2.8) e (2.9), respectivamente, nos volumes de controle intercalados com passos tentativa de pequenos deslocamentos, usando a equação (2.7), aplicados a partículas de todo o sistema. Temos a proporção de 1 passo tentativa de criação ou destruição de uma partícula em um dos dois volumes de controle para cada 3 passos tentativas de deslocamentos aleatórios. Cada simulação é feita com  $1.5 \times 10^8$  passos de equilibração e  $3.0 \times 10^8$  passos de produção de dados calculando a média das propriedades sobre 3 simulações com as mesmas condições iniciais. As densidades nos volumes de controle são mantidas em  $\rho_1 = 0.20\sigma^3$  e  $\rho_2 = 0.02\sigma^3$ , respectivamente.

O fluxo de partículas através do nanotubo,  $J_{z,\text{tubo}}$ , é calculado realizando a contagem de partículas que atravessam o nanotubo da esquerda pra direita,  $n_{\text{ltr}}$ , e da direita para esquerda,  $n_{\text{rtl}}$ ,

$$J_{z,\text{tubo}} = \frac{n_{\text{ltr}} - n_{\text{rtl}}}{A_{\text{NT}} N_{\text{passos}}}, \quad (2.14)$$

onde  $A_{\text{NT}} = \pi a_{\text{eff}}^2$ , sendo  $a_{\text{eff}} = a - \sigma/2$  o raio efetivo do nanotubo para o fluido,  $N_{\text{passos}}$  é o número total de passos de produção de dados. Calculamos, da mesma forma, o valor do fluxo na direção  $z$  para um caso sem confinamento, ou seja, sem a presença do nanotubo  $J_{z,\text{livre}}$ .

O objetivo deste estudo é analisar como as partículas são transportadas e se estruturam utilizando apenas simulações MC. No capítulo 5, apresentamos os resultados obtidos para os sistemas confinados por nanotubo para diferentes potenciais de interação e geometrias confinantes.

## Separação de Fases

### 3.1 Técnica de Histogramas

Com a utilização de simulações GCMC, podemos contabilizar o número de vezes que o sistema teve  $N$  partículas com uma energia  $E$  através de um histograma  $f(N, E)$ . Para um região onde o sistema está em uma fase pura, ou seja, afastado de regiões onde se esperam transições de fase, o histograma apresentado pela função  $f(N, E)$  é dado pela figura 3.1. O comportamento do histograma é uma dispersão de valores de  $N$  e  $E$  em torno de valores mais prováveis, resultando em um pico único. Desta forma, o gráfico é chamado de unimodal.

Quando a simulação ocorre em região crítica, se espera são grandes flutuações em densidade devido à opalescência do fluido no ponto crítico. Como podemos ver na figura 3.2, com apenas uma única simulação, é possível fazer o mapeamento de regiões de baixas e altas densidades. Desta forma, no gráfico da frequência  $f(N, E)$ , teremos o surgimento de dois picos, em torno de valores mais prováveis de  $N$  e  $E$ . Esse gráfico é denominado bimodal indicando coexistência de duas fases em equilíbrio.

Como estamos utilizando simulações no ensemble Grande Canônico, é possível relacionar os histogramas das figuras 3.1 e 3.2 com a probabilidade <sup>1</sup>  $f(N, E)$ , usando a relação estatística

$$f(N, E) = \frac{\Omega(N, V, E) \exp(-\beta E + \beta \mu N)}{\Xi(\mu, V, \beta)}, \quad (3.1)$$

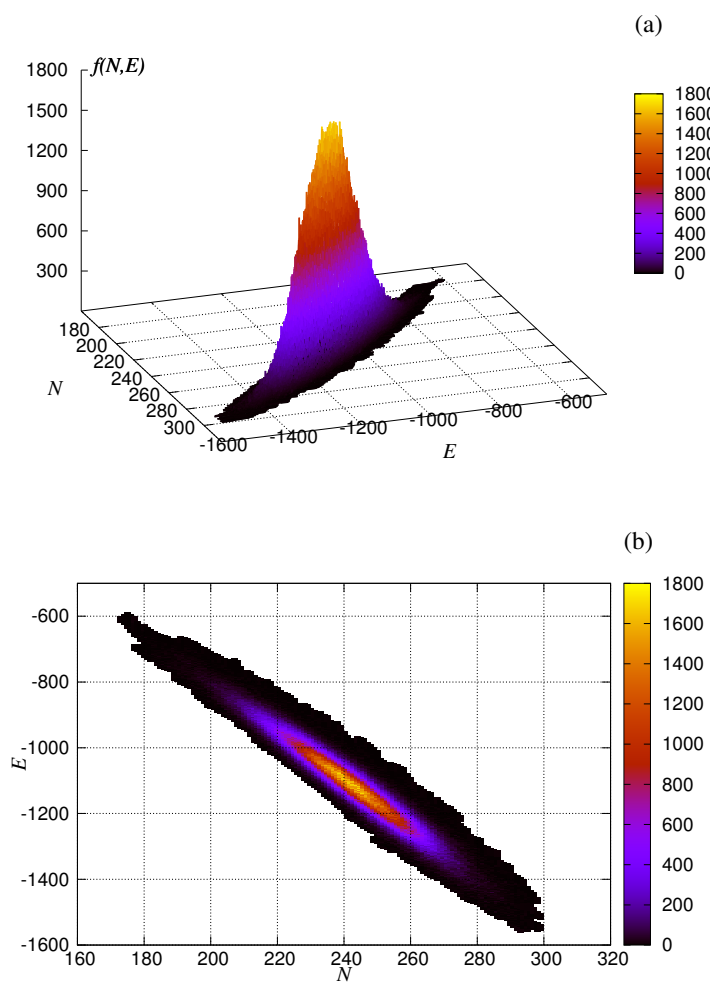
sendo  $V$  o volume,  $\beta = 1/k_B T$  o inverso da energia térmica,  $\Xi(\mu, V, \beta)$  a grande função de partição e  $\Omega(N, V, E)$  a função de partição microcanônica, ou densidade de estados. Temos  $\Xi(\mu, V, \beta)$  e  $\Omega(N, V, E)$  como quantidades desconhecidas, mas podemos usar  $\Omega(N, V, E)$  para calcular a entropia  $S$  do sistema,

$$S(N, V, E)/k_B = \ln \Omega(N, V, E) = \ln f(N, E) + \beta E - \beta \mu N + \ln \Xi(\mu, V, \beta). \quad (3.2)$$

Na equação (3.2), o último termo da equação (3.2), embora desconhecido, tem valor constante,

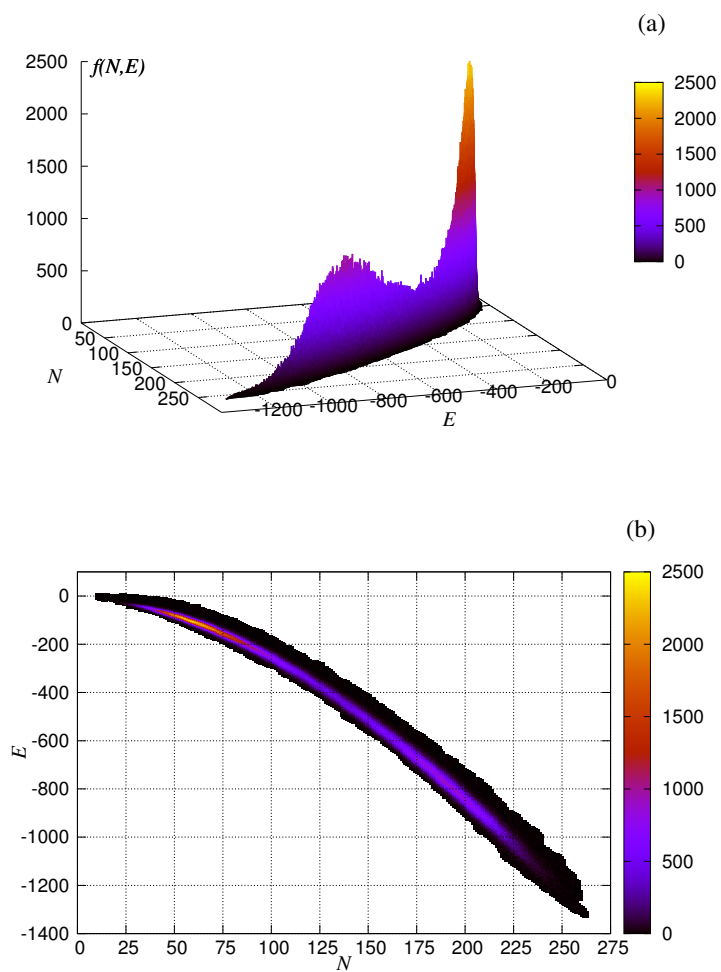
---

<sup>1</sup>Embora estejamos usando a mesma notação, a probabilidade que estamos definindo é proporcional ao histograma representado nas figuras 3.1 e 3.2.

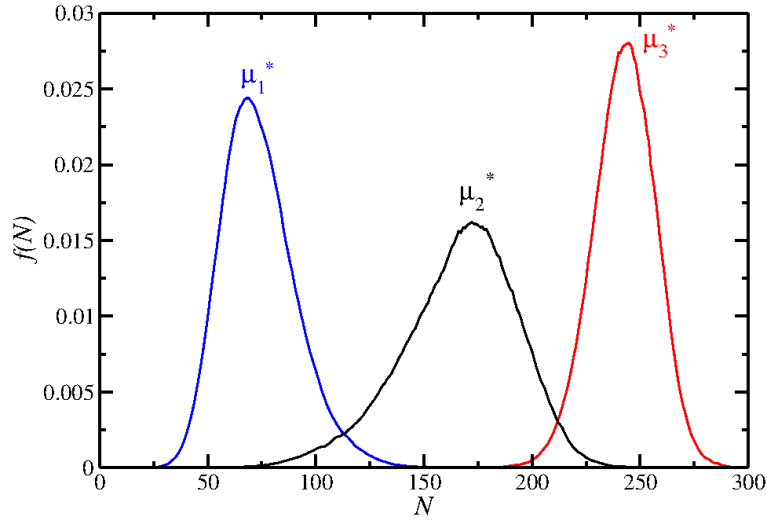


**Figura 3.1** (a) Frequência com que os microestados são observados com um dado número de partículas  $N$  e energia total  $E$ . (b) Projeção no plano  $N \times E$ . A simulação foi realizada em condições supercríticas,  $T^* = 2.2$  e  $\mu^* = -7.0$ , para  $L^* = 10$  para o caso A da referência [113].





**Figura 3.2** (a) Frequência com que os microestados são observados com um dado número de partículas  $N$  e energia total  $E$ . (b) Projeção no plano  $N \times E$ . A simulação foi realizada em condições críticas,  $T_c^* = 1.982160$  e  $\mu_c^* = -7.356713$ , para  $L^* = 10$  para o caso A da referência [113].



**Figura 3.3** Probabilidade de ocorrência de  $N$  partículas para 3 valores de potenciais químicos. Todas as simulações foram realizadas para  $T^* = 2.2$ ,  $L^* = 10$  utilizando o potencial do caso A da referência [113].

$C = \ln \Xi(\mu, V, \beta)$  para cada simulação grande canônica realizada sob as condições  $\mu$ ,  $V$  e  $\beta$ , assim, é possível reescrever esta equação como

$$S(N, V, E)/k_B = \ln \Omega(N, V, E) = \ln f(N, E) + \beta E - \beta \mu N + C. \quad (3.3)$$

Desta forma, em princípio, nas condições em que realizamos a simulação, podemos obter uma informação termodinâmica relevante como a entropia. Devido ao cálculo das propriedades termodinâmicas, em geral, ser obtido através da função entropia via derivação, a presença da constante  $C$  na equação (3.3) não é um problema.

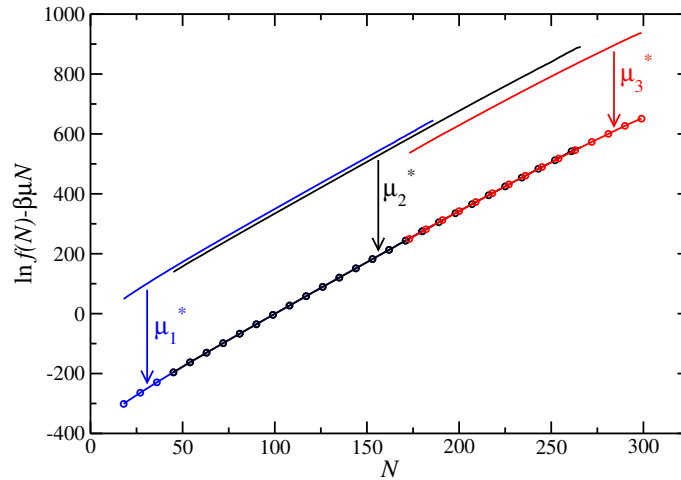
Levando-se em conta projeção unidimensional da equação (3.1), podemos analisar como isso é feito,

$$f(N) = \frac{Q(N, V, \beta) \exp(\beta \mu N)}{\Xi(\mu, V, \beta)}, \quad (3.4)$$

sendo  $Q(N, V, \beta)$  a função de partição canônica e se associa à energia livre de Helmholtz  $A(N, V, \beta)$  através da relação

$$-\beta A(N, V, \beta) = \ln Q(N, V, \beta) = \ln f(N) - \beta \mu N + C, \quad (3.5)$$

Algumas probabilidades  $f(N)$ , usando a equação (3.4), para a temperatura  $T^* = 2.2$ , em função do número de partículas  $N$  para 3 valores de potencial químico são mostradas na figura 3.3. Através da equação (3.5), usando as 3 curvas da figura 3.3, podemos obter a energia livre



**Figura 3.4** Função  $\ln f(N) - \beta\mu N$  em função de  $N$ , construída a partir das curvas da figura 3.3.

de Helmholtz, a menos de uma constante, como notamos na figura 3.4. Cada uma dentro de seu intervalo de amostragem em  $N$ , as 3 curvas têm mesmo comportamento apesar de diferirem entre si apenas por uma constante. Desta forma, é possível combinarmos as 3 curvas ao deslocarmos a quantidade devida para cada uma delas, tal quantidade é indicada por uma seta para cada uma das curvas, como vemos na figura 3.4. Utilizando este procedimento, conseguimos uma única curva para a função  $\ln f(N) - \beta\mu N$ , relacionada à energia livre de Helmholtz para a região em  $N$  coberta pelas 3 simulações. Contudo, só é possível realizarmos combinações desses histogramas, se houver uma região comum em  $N$  para diferentes histogramas, ou seja, os histogramas precisam ter uma região de superposição, como vemos na figura 3.3.

### 3.1.1 A técnica de repesagem de histogramas

O procedimento descrito para obtenção da energia livre da figura 3.4 permite apenas realizar combinação de histogramas que tenham temperaturas iguais, já que utilizamos a probabilidade  $f(N)$ . Para realizar combinações de histogramas com temperaturas diferentes, ao invés da utilização da energia livre da equação (3.5), teremos que utilizar a entropia, definida pela equação (3.2). A questão é encontrar os valores das constantes para cada curva, permitindo, assim, a construção da curva global, como no procedimento usado para obtenção da figura 3.4. Através da técnica de repesagem de histogramas<sup>2</sup>, proposta por Ferrenberg e Swendsen [114], podemos obter as constantes apropriadas para cada curva.

Na técnica proposta por Ferrenberg e Swendsen múltiplos histogramas,  $i = 1, 2, \dots, R$ , com

<sup>2</sup>Tradução livre do inglês *histogram reweighting*.

alguma região de superposição entre eles e todos com a mesma eficiência estatística, são combinados a partir da definição da probabilidade  $\wp(N, E; \mu, \beta)$  de observarmos  $N$  partículas e energia  $E$ , em simulações com potencial químico  $\mu$  e temperatura  $T$  diferentes, escrita como

$$\wp(N, E; \mu, \beta) = \frac{\sum_{i=1}^R f_i(N, E) \exp[-\beta E + \beta \mu N]}{\sum_{i=1}^R K_i \exp[-\beta_i E + \beta_i \mu_i N - C_i]}, \quad (3.6)$$

onde  $K_i$  é o número total de observações para uma dada simulação,

$$K_i = \sum_{N, E} f_i(N, E). \quad (3.7)$$

As constantes  $C_i$ , chamadas de “pesos”, são obtidas da relação

$$\exp[C_i] = \sum_E \sum_N \wp(N, E; \mu_i, \beta_i) \quad (3.8)$$

por iteração: dado um conjunto inicial de valores para os pesos  $C_i$ , as equações (3.6) e (3.8) são resolvidas por iteração até que a convergência seja obtida. Este processo iterativo de fato é um dos maiores problemas da abordagem proposta por Ferrenberg e Swendsen, pois se a superposição entre os histogramas que estão sendo combinados não for significativa, a convergência pode ser difícil (ou mesmo impossível) de ser obtida.

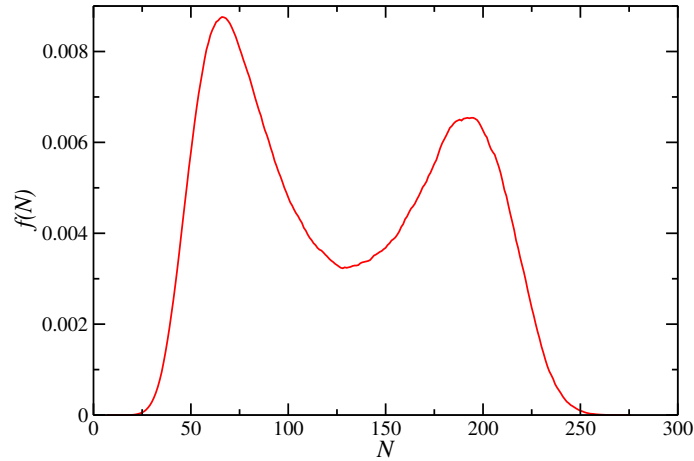
Uma vez obtida a convergência, a probabilidade  $\wp(N, E; \mu, \beta)$  acima pode ser então utilizada para a obtenção de algumas propriedades termodinâmicas. Dentre elas, destacamos o valor médio da energia de configuração,

$$\langle U \rangle_{\mu, \beta} = \sum_E \sum_N \wp(N, E; \mu, \beta) E, \quad (3.9)$$

e a densidade média

$$\langle \rho \rangle_{\mu, \beta} = \frac{1}{V} \sum_E \sum_N \wp(N, E; \mu, \beta) N. \quad (3.10)$$

A obtenção da pressão é mais sutil, uma vez que a princípio apenas diferenças de pressão entre dois estados poderiam ser extraídas da técnica introduzida por Ferrenberg e Swendsen. Neste caso, se uma simulação for produzida nas condições  $(\mu_1, V, \beta_1)$  e outra para  $(\mu_2, V, \beta_2)$ , como



**Figura 3.5** Probabilidade de ocorrência de  $N$  partículas sob condições críticas,  $T_c^* = 1.98529$  e  $\mu_c^* = -7.3621485$ , para  $L^* = 10$  para o caso A da referência [113].

$\beta pV = \ln \Xi$ , podemos escrever

$$C_2 - C_1 = \ln \frac{\Xi(\mu_2, V, \beta_2)}{\Xi(\mu_1, V, \beta_1)} = \beta_2 p_2 V - \beta_1 p_1 V. \quad (3.11)$$

Assim, para que a pressão absoluta de uma das simulações possa ser calculada, a pressão absoluta da outra precisa ser conhecida. Isto é feito, em geral, exigindo que uma das simulações seja realizada em condições de gás ideal, onde a equação de estado é conhecida,  $pV = Nk_B T$ .

A técnica de repesagem de histogramas oferece também a possibilidade de extrapolação dos histogramas utilizados sob certas condições termodinâmicas. Por exemplo, se uma simulação foi executada sob as condições  $(T, \mu)$  e o correspondente histograma  $f(N, E; \beta, \mu)$  foi coletado, o histograma  $f'(N, E; \beta', \mu')$ , associado a um novo estado com temperatura  $T'$  e potencial químico  $\mu'$ , poderá ser obtido de  $f(N, E; \beta, \mu)$  por reescala, sem a necessidade de realizarmos uma nova simulação, usando a relação

$$\frac{f'(N, E; \beta', \mu')}{f(N, E; \beta, \mu)} = \exp[-(\beta' - \beta)E + (\beta' \mu' - \beta \mu)N]. \quad (3.12)$$

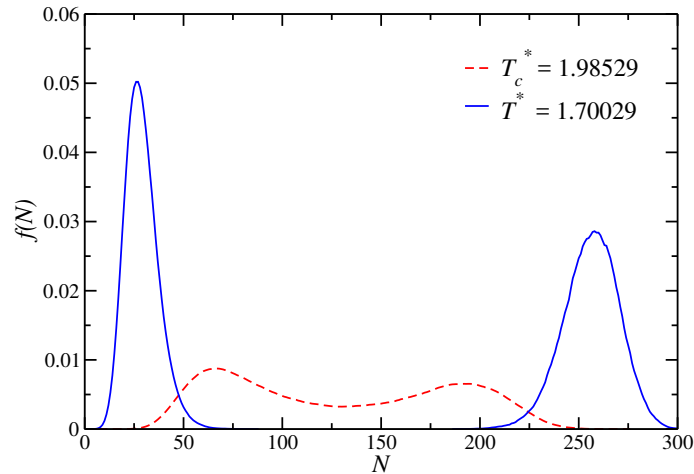
Evidentemente, a extrapolação só fará sentido se o estado  $(T', \mu')$  não for muito distante do estado  $(T, \mu)$ , onde a simulação foi realizada. Nas figuras 3.1 e 3.3 a extrapolação será possível em torno dos picos dos histogramas. Em particular, na região crítica isto se tornará ainda mais eficaz, já que as flutuações em  $N$  permitirão a extrapolação para um espectro maior de número de partículas, como pode ser visto na figura 3.2.

### 3.1.2 A coexistência de fases vista através da técnica de histogramas

Para uma simulação onde o sistema está em uma região próxima ao ponto crítico gás-líquido, temos dois picos na função  $f(N)$ , o que indica a coexistência de duas fases fluidas, onde cada pico representa o valor mais provável de  $N$  para cada uma das fases. Para uma projeção unidimensional de um sistema próximo ao ponto crítico, também encontraríamos uma curva bimodal, assim como observamos na figura 3.3. A projeção unidimensional de um histograma crítico é apresentado na figura 3.5, onde a profundidade do mínimo local que separa os picos está associada com o custo energético exigido pela formação de uma interface entre as duas fases que coexistem [115, 116]. A existência do vale entre os dois picos se dá pela baixa probabilidade dessa formação em relação às fases puras. Em regiões onde o custo energético para formação de uma interface é muito elevado, torna-se muito raro verificar transição entre as duas fases puras para a escala de tempo de uma simulação.

Para valores de temperatura abaixo de  $T_c$ , é esperada uma transição de fase descontínua (ou de primeira ordem) do tipo gás-líquido. Do ponto de vista de histogramas, a transição é representada pela existência de dois picos e, para  $T \ll T_c$ , bem separados em valores de  $N$ . Cada um dos picos representará uma das fases em coexistência, como mostrado na figura 3.6. A combinação desses histogramas não é possível dessa forma, já que eles não possuem uma região de superposição em  $N$ , ou seja, a técnica de Ferrenberg e Swendsen não é capaz de ser utilizada nessa condições. Em uma situação assim, a utilização da técnica de histogramas só se torna viável com a combinação de histogramas produzidos em condições críticas, já que possuem amostragem nas duas regiões de valores de  $N$ , como o histograma da figura 3.5. Na figura 3.6, este histograma crítico é representado pela linha tracejada. Observe que agora os dois picos que representam as fases de gás e de líquido, ambos produzidos de forma independente com a mesma temperatura  $T^* = 1.70029$ , estão conectados através do histograma crítico. Neste caso, a técnica de Ferrenberg e Swendsen de repesagem de histogramas torna-se novamente possível de ser utilizada.

A figura 3.6 apresenta uma característica importante para o caso sub-crítico, onde a coexistência de duas fases é esperada. A forte histerese que é esperada para  $T^* = 1.70029$  impede que uma simulação iniciada com zero partículas na caixa de simulação produza o pico de alta densidade (ou alto valor de  $N$ ). Neste caso, o valor de equilíbrio será o de baixo  $N$ . Já para que o pico em  $N$  grande seja observado, a simulação deverá ser iniciada a partir de uma configuração contendo um número elevado de partículas, produzida, por exemplo, para uma temperatura supercrítica, como as da figura 3.1. Para encontrarmos o valor de potencial químico para o qual a coexistência entre as duas fases é verificada, mais uma vez usamos as condições clássicas de



**Figura 3.6** Probabilidade de ocorrência de  $N$  partículas sob condições críticas e sub-críticas. As simulações foram realizadas para  $L^* = 10$  utilizando o potencial do caso A da referência [113].

equilíbrio de fases: igualdade da temperatura, potencial químico e pressão. As duas primeiras condições são satisfeitas por definição, já que na figura 3.6 as simulações de pequenos e altos valores de  $N$  foram realizadas para a mesma temperatura e potencial químico ( $\mu^* = -7.08207$ ). A igualdade na pressão para as duas fases é obtida através do seguinte procedimento. Primeiro, a grande função de partição está relacionada com a pressão do sistema através da relação

$$\Xi(\mu, V, \beta) = \exp[\beta pV] = \text{Tr} \exp[-\beta E + \beta \mu N], \quad (3.13)$$

onde o traço é realizado somando sobre todos os valores de  $N$  e integrando sobre todas as configurações com energia  $E$ . Segundo, se calcularmos separadamente a área sob cada um dos dois picos da figura 3.6, em vista da equação (3.13), veremos que a integral realizada sobre  $f(N)$  será proporcional à pressão do sistema. Assim, usando a técnica de Ferrenberg e Swendsen podemos combinar os histogramas da figura 3.6, inclusive o histograma crítico, a fim de obter o valor do potencial químico para o qual as áreas sob os dois picos são iguais, ou seja, o potencial químico de coexistência. Este procedimento é mais eficiente para temperaturas bem abaixo de  $T_c$ , quando os dois picos que representam as fases em coexistência estão suficientemente separados. À medida que a temperatura se aproxima do valor crítico, este distanciamento se reduz e o cálculo das áreas sob cada um dos picos fica mais difícil. Assim, para a região crítica precisamos que uma outra forma de estudo, como é o caso da técnica introduzida por Bruce e Wilding [117] seja introduzida, como descreveremos a seguir.

### 3.2 Determinação e caracterização do ponto crítico

Nesta seção descreveremos uma das técnicas de caracterização da região crítica que usaremos neste trabalho. Esta técnica, introduzida por Bruce e Wilding em 1992 [117], propõe a correção da falta de simetria entre as fases na coexistência para fluidos em geral. Esta ausência de simetria refere-se à analogia entre fluidos e sistemas magnéticos, como o modelo de Ising, onde se espera uma simetria do tipo partícula-buraco. Como o estudo da região crítica para o modelo de Ising está bem definido, através das técnicas de escala de tamanho finito e do grupo de renormalização, a ideia introduzida por Bruce e Wilding é exatamente aproveitar este conhecimento e estendê-lo para o estudo da criticalidade em fluidos contínuos.

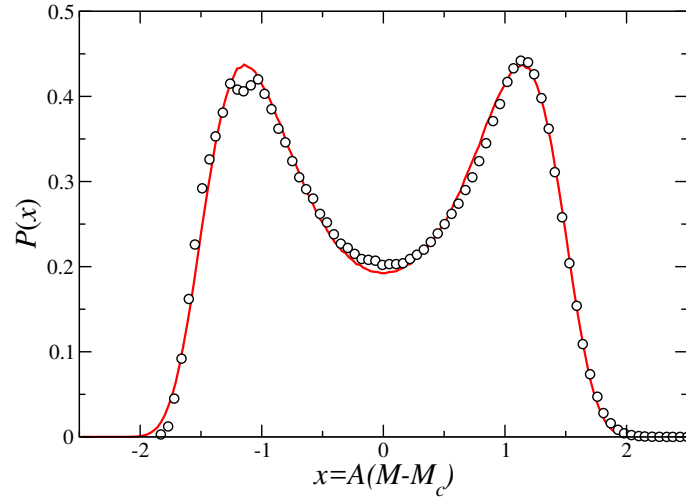
Na abordagem de Bruce e Wilding [117] é introduzido um parâmetro de ordem  $M$ , proporcional ao número  $N$  de partículas e a energia total  $E$  da configuração, ou seja,

$$M \propto N - sE, \quad (3.14)$$

onde  $s$  é o chamado parâmetro de mistura, que mede a assimetria entre as fases de gás e líquido. Se usarmos argumentos da teoria de escala, veremos que a distribuição de probabilidade normalizada associada ao parâmetro  $M$  no ponto crítico,  $P(M)$ , terá uma forma universal [118]. Esta forma universal está associada com a chamada classe de universalidade da região crítica, definida basicamente pelo tipo de interação microscópica presente no sistema. Para sistemas dominados por interações de curto alcance, como é o caso dos potenciais do tipo Lennard-Jones e poço quadrado, a classe de universalidade é do tipo Ising em 3 dimensões [117]. Assim, a abordagem de Bruce e Wilding consiste em obter a distribuição  $P(M)$  através de simulação GCMC e compará-la com a distribuição associada a uma dada classe de universalidade.

O procedimento a ser seguido para a determinação do ponto crítico consiste em comparar  $P(M)$  obtido por simulação com esta distribuição. Para isto, iniciamos estimando a localização do ponto crítico, através de simulações curtas, até que a distribuição  $f(N)$  assumira a forma bimodal, como discutido na seção anterior para a técnica de histogramas. Uma vez obtida esta localização, diversas simulações longas são realizadas, a fim de coletar histogramas  $f(N, E)$  nesta região. Usando a técnica de repesagem de histogramas de Ferrenberg e Swendsen, combinamos estes histogramas, ajustando os valores do potencial químico, da temperatura e do parâmetro de mistura  $s$  da equação (3.14), a fim de obter o melhor ajuste da distribuição  $P(M)$  com a curva universal para a criticalidade do tipo Ising em 3 dimensões. O resultado deste procedimento é apresentado na figura 3.7. Nesta figura, a curva universal associada ao modelo de Ising em 3 dimensões foi obtida por Tsy-pin e Blöte em 2000 [119]. Na figura 3.7 a constante





**Figura 3.7** Comparação entre a distribuição de probabilidade  $P(x)$ , obtida por simulação, e a curva universal (linha sólida) para o modelo de Ising em 3 dimensões [119]. As simulações foram realizadas na rede para  $L^* = 15$ .

A não é universal. Seu valor, juntamente com o valor crítico do parâmetro de ordem,  $M_c$ , são ajustados de tal forma que o parâmetro  $x = A(M - M_c)$  tenha média zero e variância 1.

Uma vez obtidas as estimativas de  $T_c$  e  $\rho_c$  pelo procedimento acima, válidas para um dado valor de  $L$ , o tamanho da caixa de simulação, precisamos encontrar os limites de  $L \rightarrow \infty$ , ou seja,  $T_c(\infty)$  e  $\rho_c(\infty)$ . Para este fim, usamos as relações de escala

$$T_c(L) - T_c(\infty) \propto L^{-(\theta+1)/\nu}, \quad (3.15)$$

$$\rho_c(L) - \rho_c(\infty) \propto L^{-(1-\alpha)/\nu}, \quad (3.16)$$

onde  $\theta$ ,  $\nu$  e  $\alpha$  são os expoentes críticos, associados, respectivamente, à correção de escala, comprimento de correlação e divergência no calor específico. Para a classe de universalidade associada ao modelo de Ising em 3 dimensões,  $(\theta, \nu, \alpha) \approx (0.54, 0.629, 0.113)$  [120].

É importante ressaltar que a abordagem de Bruce e Wilding não é a única, ou mesmo a mais precisa, técnica de localização e caracterização de pontos críticos. No caso dos potenciais utilizados aqui em condições de *bulk*, a técnica de Bruce e Wilding tem sido usada para a localização do ponto crítico, tomando como fato a classe de universalidade do tipo Ising tridimensional. Desvios desta classe seriam vistos na figura 3.7 como um ajuste ruim à curva universal. Neste caso, os valores dos expoentes críticos não seriam possíveis de serem obtidos. Para este fim, técnicas alternativas de determinação de pontos críticos, como os cumulantes de Binder seriam necessários [115, 121]. Neste trabalho utilizaremos apenas a técnica de Bruce e

Wilding para a caracterização do ponto crítico dos sistemas.

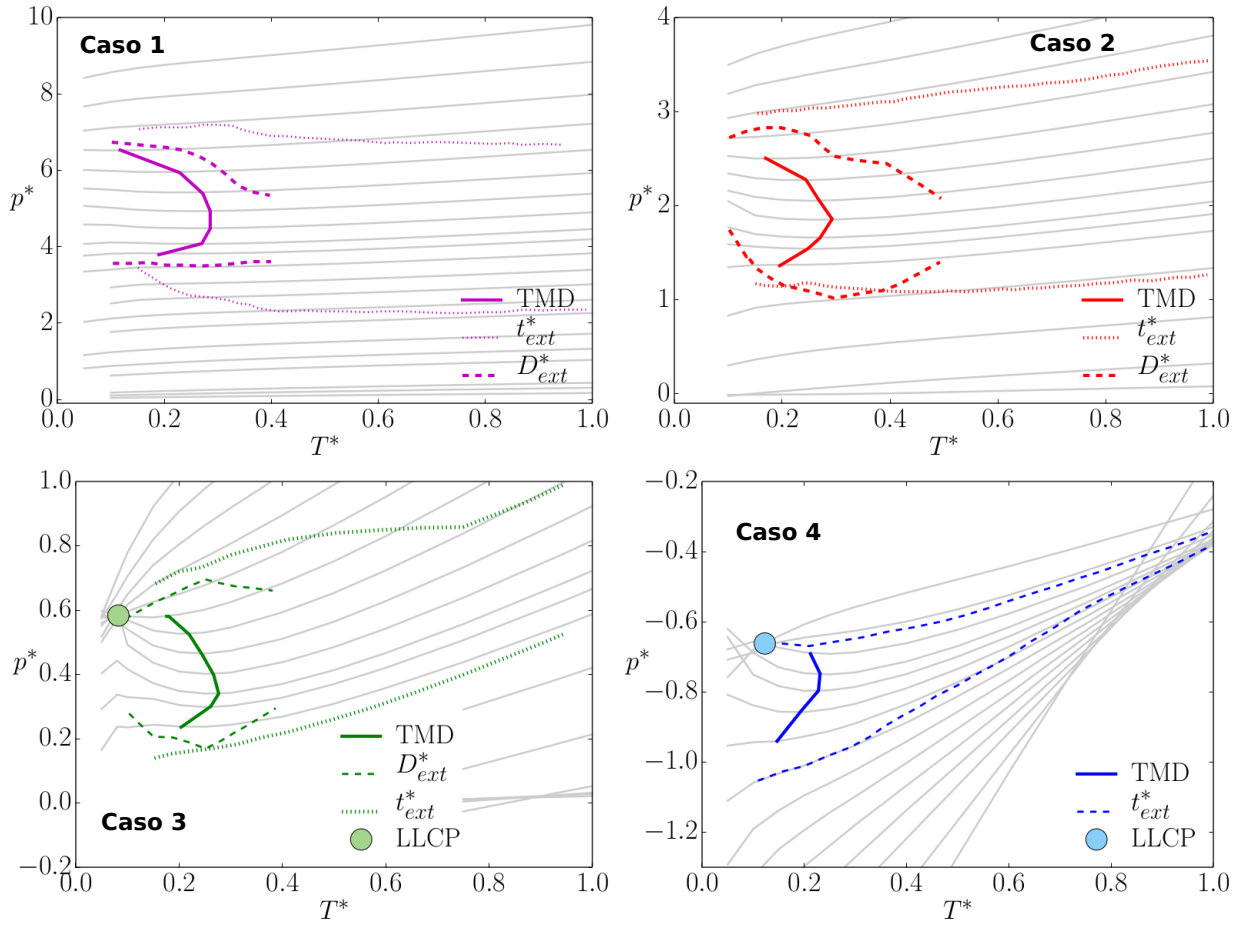
## Resultados para potenciais Lennard-Jones-Lorentzianas (LJL)

Neste capítulo, iremos discutir os resultados obtidos para a família dos quatro potenciais, utilizando Dinâmica Molecular e Monte Carlo como técnicas de simulação. Nosso objetivo é testar se estes modelos de duas escalas apresentam influência da profundidade ou inexistência do poço de atração na transição de fase do sistema para os quatro casos propostos. Isso significa verificar a importância de quão atrativa é a ligação de Hidrogênio.

### 4.1 Resultados de Dinâmica Molecular

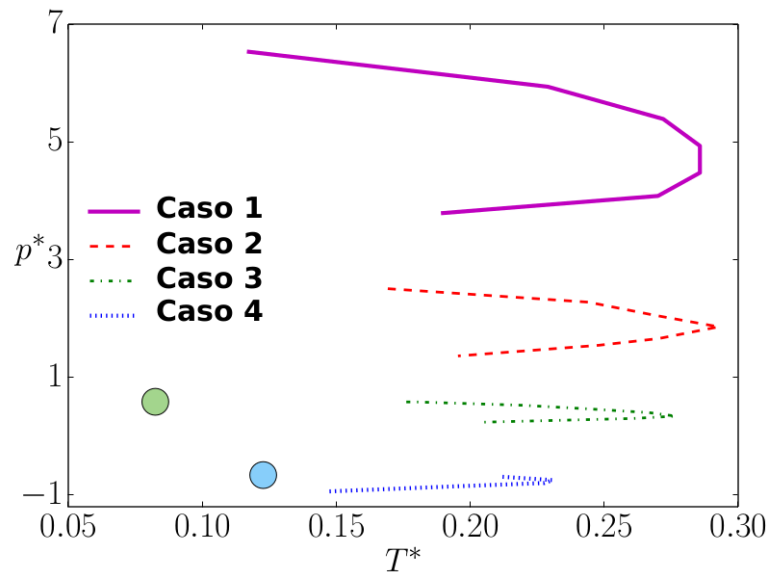
O comportamento do sistema de partículas sob a ação dos potenciais, ilustrados na figura 2.1, foi analisado através da técnica de Dinâmica Molecular. A figura 4.1 ilustra o diagrama de fases pressão versus temperatura para cada um dos quatro potenciais estudados. Os sistemas sob a ação de potenciais com uma interação do tipo ligação de Hidrogênio menos atrativa apresentam as anomalias, mas não o segundo ponto crítico. A temperatura de máxima densidade (TMD) é ilustrada por uma linha sólida. As temperaturas de máximo e mínimo na difusão são ilustradas por linhas tracejadas. O máximo e o mínimo do parâmetro de ordem estrutural são mostrados como linhas pontilhadas. Linhas pontilhadas também mostram as isócoras. Quando a parte atrativa do potencial torna-se mais profunda, o ponto crítico líquido-líquido aparece. O surgimento da transição líquido-líquido é também relacionado à diminuição na pressão da linha de TMD como mostrado na figura 4.2. Nossos resultados indicam que a presença de duas escalas de comprimento com uma parte atrativa é necessária, mas não suficiente para a existência de duas fases líquidas [64, 122].

A condição, como sugerido por Jagla [97], para a presença de duas fases líquidas é que a densidade como função da pressão, para uma temperatura fixa, exiba um loop de van der Waals, com o loop diminuindo sua profundidade à medida que o sistema torna-se maior. Aqui, nós exploramos se essa exigência também se aplica ao nosso sistema em que as duas escalas de comprimento estão presentes, mas com forças contínuas como ilustrado no capítulo 2.2.

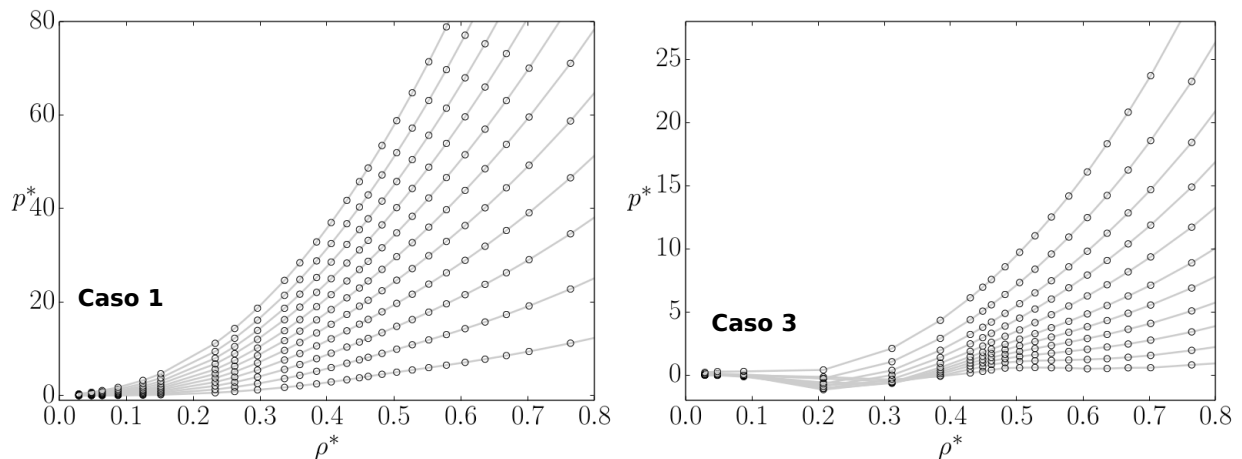


**Figura 4.1** Diagrama de fase pressão versus temperatura para todos os potenciais estudados. As linhas cinza são  $\rho_1^* = 0.0284, \dots, 0.652$ ,  $\rho_2^* = 0.046, \dots, 0.652$ ,  $\rho_3^* = 0.046, \dots, 0.81$  e  $\rho_4^* = 0.30, \dots, 0.81$  são isócoras, a linha sólida representa a TMD (temperatura de máxima densidade), as linhas tracejadas são os extremos no coeficiente de difusão ( $D_{ext}^*$ ) e as linhas pontilhadas são os extremos no parâmetro de ordem translacional ( $t_{ext}^*$ ). Os círculos representam os pontos críticos líquido-líquido (LLCP) para os casos 3 ( $p_c^* = 0.5831$ ,  $T_c^* = 0.0824$ ) e 4 ( $p_c^* = -0.6620$ ,  $T_c^* = 0.1227$ ).

A figura 4.3 ilustra as isothermas de pressão em função da densidade. Para maior clareza, a pressão foi deslocada como  $p^* = n \times p^*$ , onde  $n = 1, 2, \dots$  são usados para aumentar as temperaturas. Em nosso sistema, como no potencial Jagla, o aumento da parte atrativa contribui para uma pressão negativa até um valor crítico. Nessa região, a densidade versus a pressão à temperatura constante mostra a presença de um grande loop de van der Waals, resultando em uma transição de fase de primeira ordem. Quando a temperatura aumenta, o loop diminui sua amplitude e desaparece no segundo ponto crítico. No caso 1, no qual o ponto crítico líquido-líquido não está presente, a densidade aumenta com a pressão monotonicamente, enquanto no caso 3, no qual o ponto crítico aparece, o loop de van der Waals está presente.



**Figura 4.2** Diagrama de fases pressão versus temperatura mostrando as linhas de TMD para todos os potenciais estudados e pontos críticos para o caso 3 (verde) e caso 4 (azul).

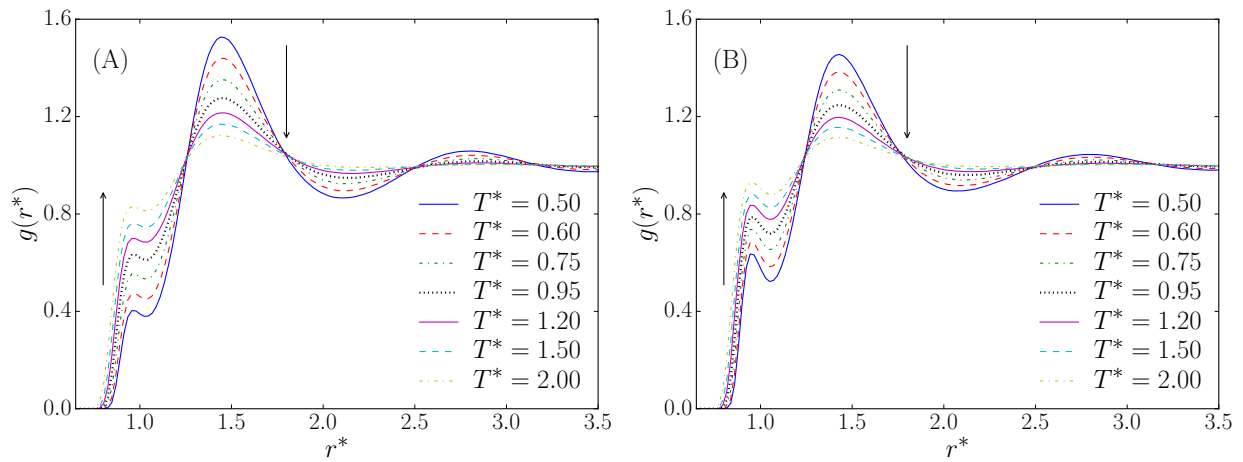


**Figura 4.3** Diagrama de fases pressão versus densidade para os potenciais caso 1 (esquerda) e o caso 3 (direita). Os círculos representam os dados de simulação e as linhas sólidas cinza são guias para os olhos. Os intervalos de temperaturas mostrados são  $0.1 < T^* < 0.4$  e  $0.15 < T^* < 0.5$  para os casos 1 e 3, respectivamente.

Embora a anomalia na densidade apareça em todos os potenciais analisados, quando o potencial torna-se mais atrativo, a região na pressão ocupada pela TMD diminui e é deslocada para pressões mais baixas. Esses resultados são uma consequência do vínculo entre a curvatura da TMD e a presença da separação de fases. É também um resultado da competição entre as duas escalas de comprimento. À medida que a parte atrativa do potencial torna-se muito

profunda, as escalas atrativas dominam e as partículas se acomodam nessas escalas.

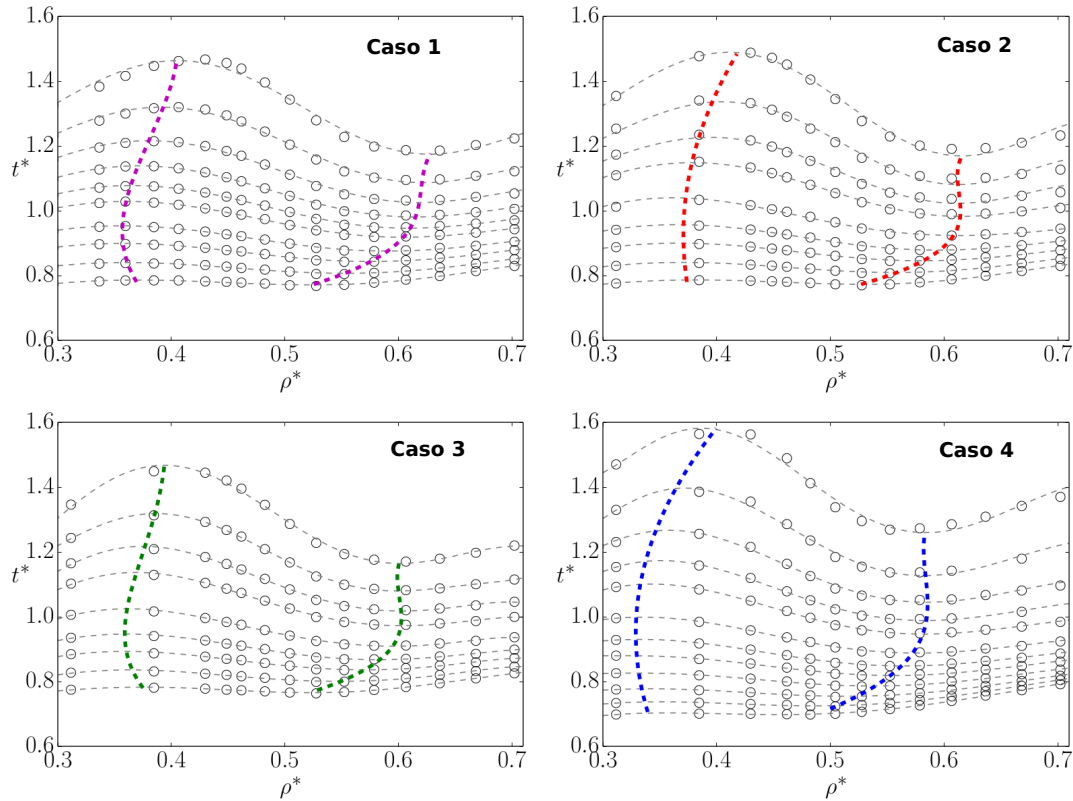
Outra consequência do vínculo entre criticalidade e o comportamento anômalo é a região em pressão ocupada pelas anomalias dinâmica e estrutural, ilustradas como as linhas tracejadas e pontilhadas, respectivamente, na figura 4.1, encolher no intervalo de pressão à medida que o potencial torna-se mais atrativo. Essas anomalias termodinâmica, dinâmica e estrutural estão relacionadas à função distribuição radial. A função distribuição radial  $g(r)$  é uma medida da probabilidade de encontrar um par de partículas a uma dada distância  $r$ , a qual pode ser avaliada pela equação (2.4), e esse comportamento é um ingrediente chave para a presença das anomalias.



**Figura 4.4** Função distribuição radial como função da distância radial, para o (A) Caso 3 com  $\rho^* = 0.380$  e (B) Caso 4 com  $\rho^* = 0.430$ . As setas indicam a inversão do maior valor de  $g(r^*)$  para cada isoterma analisada.

A figura 4.4 ilustra  $g(r^*)$  como uma função da distância para temperaturas diferentes para os casos de potenciais. À medida que a temperatura é aumentada, a distância média entre as partículas diminui e, como consequência, o primeiro pico da  $g(r^*)$  aumenta enquanto o segundo pico diminui. Para potenciais de uma escala, o aumento da temperatura implica na diminuição do primeiro pico e aumento de todos os demais picos. Partículas mudando da segunda escala para a primeira é uma característica de anomalia na densidade [60, 64, 65, 66].

Da distribuição radial,  $g(r^*)$ , calculamos o parâmetro de ordem translacional,  $t^*$ , como definido na equação (2.4), que mede quão estruturado está o sistema. Para um gás ideal, por exemplo, temos  $g(\xi) = 1$  para todo valor de  $\xi$ , e assim  $t^* = 0$ . Enquanto isso, para sistemas cristalizados, onde as partículas têm uma estrutura bem definida, temos  $g(\xi) \neq 1$  e, então,  $t^* \neq 0$ . Desta forma, para líquidos normais,  $t^*$  aumenta com o aumento da densidade, uma vez que o aumento na densidade induz estruturação no sistema.

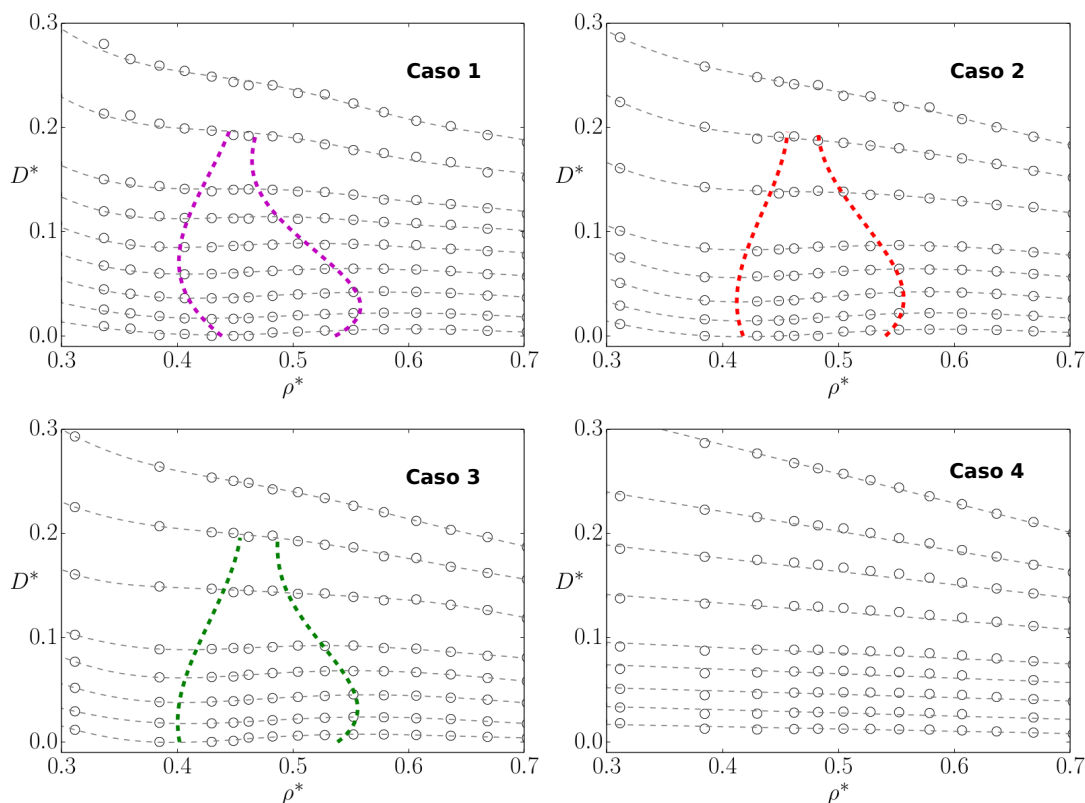


**Figura 4.5** Parâmetro de ordem translacional versus densidade para  $T_1^* = 0.100, 0.150, \dots, 0.300, 0.400, \dots, 0.950, 1.20, 1.50$ ,  $T_2^* = 0.15, 0.20, 0.25, \dots, 0.95$ ,  $T_3^* = 0.15, 0.20, 0.25, \dots, 1.50$ ,  $T_4^* = 0.15, 0.20, 0.25, \dots, 0.95$  para os quatro potenciais. As linhas cinza são ajustes polinomiais e os círculos são pontos obtidos por simulação. As linhas tracejadas indicam os limites da região anômala.

A figura 4.5 mostra o parâmetro de ordem translacional como função da densidade reduzida para temperaturas fixas em todos os casos estudados. Existe uma região na qual o parâmetro  $t^*$  diminui enquanto a densidade aumenta, o que é uma assinatura de anomalia. O aumento da parte atrativa no potencial impede o movimento entre as duas escalas, reduzindo a manifestação da anomalia em  $t^*$ . Um resultado similar foi obtido por Barraz *et al.* [65] para um modelo isotrópico tipo água.

A difusão é calculada como definido na equação (2.5). Para sistemas normais, a difusão diminui com o aumento da densidade. A figura 4.6 mostra o comportamento do coeficiente de difusão,  $D^*$ , como função da densidade reduzida  $\rho^*$  à temperatura constante. Para os casos 1, 2 e 3, os sistemas mostram uma região na qual a difusão aumenta com o aumento da densidade, o que caracteriza a anomalia na difusão. À medida que a parte atrativa do potencial torna-se maior, o valor de  $D^*$ , no qual a anomalia é observada, diminui e a região em pressão para o

comportamento anômalo também encolhe. A mobilidade de partículas é extremamente afetada pela profundidade do potencial.



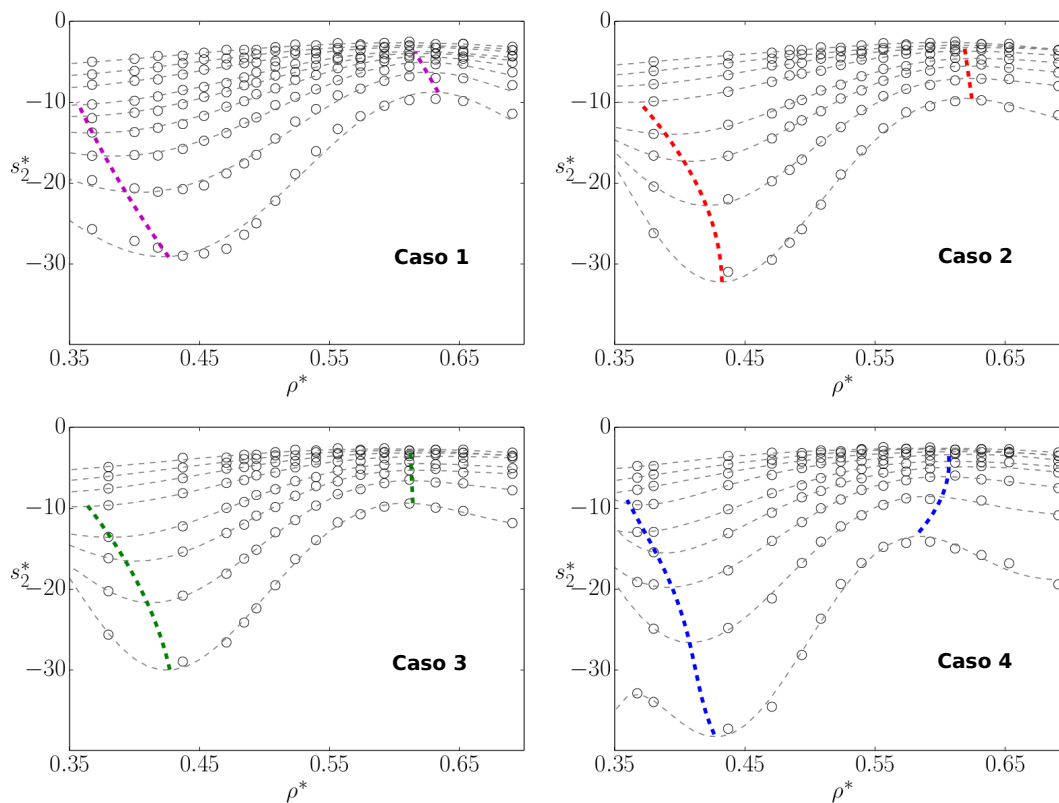
**Figura 4.6** Coeficiente de difusão como função da densidade para os intervalos de temperaturas dos casos 1, 2, 3 e 4, respectivamente, representadas por  $T_1^* = 0.20, \dots, 2.50$ ,  $T_2^* = 0.05, \dots, 2.500$ ,  $T_3^* = 0.5, \dots, 2.50$ ,  $T_4^* = 0.05, \dots, 2.50$  e  $T_5^* = 0.1, \dots, 1.05$  para todos os potenciais estudados. As linhas cinza são ajustes polinomiais e os círculos são pontos obtidos por simulações. As linhas tracejadas indicam a região de comportamento anômalo em  $D^*$ .

Analisamos também a entropia de excesso, definida na equação (2.6). A entropia de excesso mede a diminuição da entropia do líquido real, quando comparada a um gás ideal à mesma temperatura e densidade, devido a correlações estruturais. Se um sistema não tem anomalia, não há preferência das partículas assumirem uma estrutura de coordenação específica [62]. Contudo, observamos que para nosso modelo, as partículas se movem de uma segunda estrutura de coordenação para a primeira coordenação. A correlação estrutural entre as partículas pode ser capturada pela entropia de excesso.

Para líquidos normais, a entropia de excesso diminui com o aumento da densidade, uma vez que o sistema se torna mais estruturado com o aumento da densidade. A figura 4.7 mostra que para os nossos potenciais há uma região em densidade na qual a entropia de excesso aumenta



com o aumento da densidade, o que caracteriza a região de densidades na qual o sistema tem comportamento anômalo. Como nos comportamentos anômalos da densidade, da difusão e translacional, essa região encolhe no intervalo de pressão à medida que o sistema se torna mais atrativo.



**Figura 4.7** Entropia de excesso versus densidade para os intervalos de temperaturas dos casos 1, 2, 3 e 4, respectivamente, representadas por  $T_1^* = 0.20, \dots, 2.50$ ,  $T_2^* = 0.05, \dots, 2.500$ ,  $T_3^* = 0.5, \dots, 2.50$ ,  $T_4^* = 0.05, \dots, 2.50$  e  $T_5^* = 0.1, \dots, 1.05$ . As linhas cinza são ajustes polinomiais e os círculos são pontos de simulação. Linhas pontilhadas compreendem a região anômala.

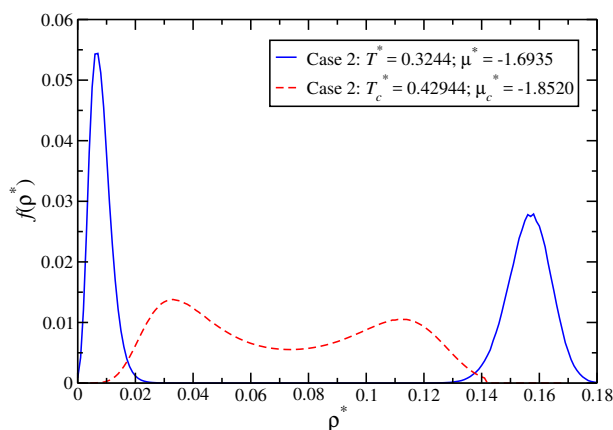
## 4.2 Resultados de Monte Carlo

O uso de Dinâmica Molecular NVT, descrito no capítulo 2, é muito útil para entender o comportamento anômalo e para localizar o ponto crítico. Contudo, esse método não é tão recomendável para obter a linha de coexistência e a classe de universalidade da transição.

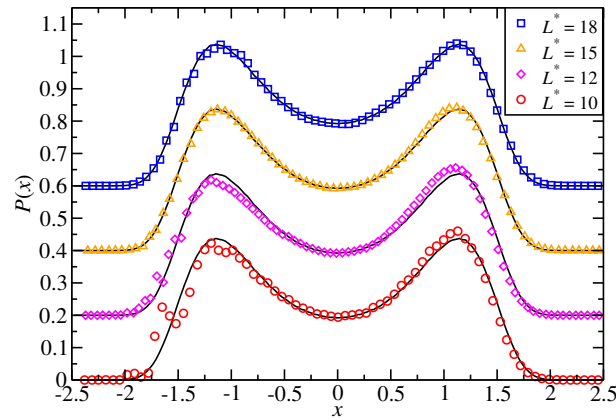
Com a finalidade de entender a natureza das fases produzidas pelos potenciais efetivos estudados neste trabalho, utilizamos as técnicas de Monte Carlo descritas nos capítulos 2 e 3. Inicialmente, a transição de fase gás-líquido foi analisada. Utilizando as estimativas da região

crítica e histogramas críticos, obtidos das simulações de Monte Carlo, histogramas de baixas e altas densidades foram combinados para obter a região de coexistência. Através da análise de isothermas, pudemos encontrar indícios de transição de fase à medida que encontramos isothermas com temperatura abaixo do ponto crítico, onde verificamos transição descontínua na densidade em função do potencial químico. O caso 1 é o único, dentre os quatro casos, onde não observamos nenhum indício de transição de fase. Esse comportamento está relacionado à ausência de parte atrativa no potencial, o que impossibilita transição de fase do tipo fluido-gás. Ainda seria possível encontrar uma transição fluido-sólido. Dessa forma, vamos discutir os resultados encontrados para os casos 2, 3 e 4.

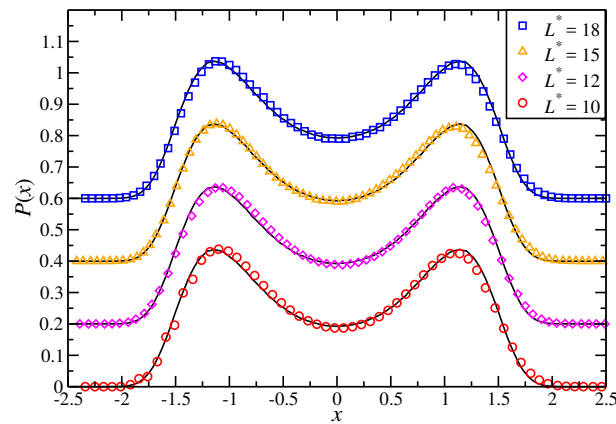
A partir da obtenção da transição de fase termodinâmica, realizamos simulações para temperatura e potencial químico próximos ao ponto crítico. Para os casos 2 e 3, realizamos cerca de  $10^8$  passos de equilíbrio e  $2 \times 10^8$  passos de produção de dados para cada simulação crítica em cada  $L^*$ , sendo utilizado um total de 60 amostras para cada caso. Para o caso 4, utilizamos um total de 90 amostras, cada uma com  $5 \times 10^8$  passos de equilíbrio e  $10^9$  passos de produção de dados para cada  $L^*$ . Em tais regiões, as barreiras de energia entre as fases termodinâmicas são menores, permitindo, assim, que uma simulação, nas condições adequadas, forneça histogramas com estatística nas duas fases fluidas. É fundamental para o estudo da coexistência que a função  $f(N, E)$  tenha estatística adequada das duas fases. Desta forma, é possível combinar histogramas de baixas e altas densidades sem superposição, utilizando esses histogramas críticos, como mostra a figura 4.8, tornando viável a tentativa de caracterização da região crítica.



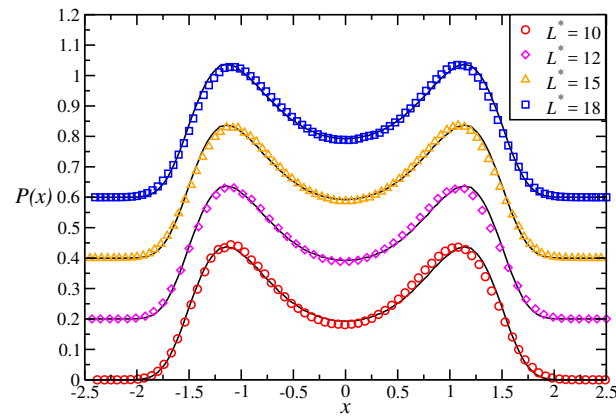
**Figura 4.8** Histogramas para temperatura subcrítica  $T^* = 0.3244$  sem superposição entre as fases de altas e baixas densidades para o caso 2. O histograma crítico, linha tracejada, torna possível a combinação.



(a) Caso 2



(b) Caso 3



(c) Caso 4

**Figura 4.9** As linhas pretas representam a distribuição universal de Ising [71] e os triângulos, losangos, círculos e quadrados, as funções de distribuição das simulações para diferentes valores de  $L$  para cada caso. As curvas para a distribuição universal de Ising e os pontos para nossas funções de distribuição foram deslocados para  $L^* = 12, 15$  e  $18$  para melhor visualização.

Todo o procedimento descrito para obtenção e combinação de histogramas foi realizado

para  $L^* = 10, 12, 15$  e  $18$ . No procedimento de Bruce e Wilding, a função distribuição de probabilidade  $P(x)$ , associada ao parâmetro  $x = A(M - M_c)$ , onde  $M \propto N - sE$  é o parâmetro de ordem do sistema e  $s$ , o parâmetro de mistura de campo, é comparada com a função distribuição associada com a classe de universalidade do modelo de Ising 3D [119]. A seguir, realizamos ajustes entre a curva universal de tipo Ising 3D em uma região crítica e a probabilidade  $P(x)$ , obtida através da análise da função  $f(N, E)$  oriunda das simulações e da utilização do parâmetro de mistura de campos  $s$ , da equação (3.14), como fatores de ajuste à curva universal de tipo Ising 3D. Há concordância entre a probabilidade e a curva característica para sistemas do tipo Ising 3D, como mostram as figuras 4.9 para os casos 2, 3 e 4. É notável que à medida que o valor de  $L^*$  aumenta, a concordância torna-se melhor em função do aumento do número de partículas na simulação. Assim, a estatística, principalmente, para a região da curva correspondente à fase de baixa densidade, ou seja, os valores negativos de  $x$ , se torna melhor.

**Tabela 4.1** Valores críticos reduzidos para temperatura, potencial químico e densidade e o valor do parâmetro de mistura  $s$  para um sistema governado pelo potencial do caso 2 para quatro valores de  $L^*$ . O valor entre parênteses representa o desvio padrão para o algarismo ao lado.

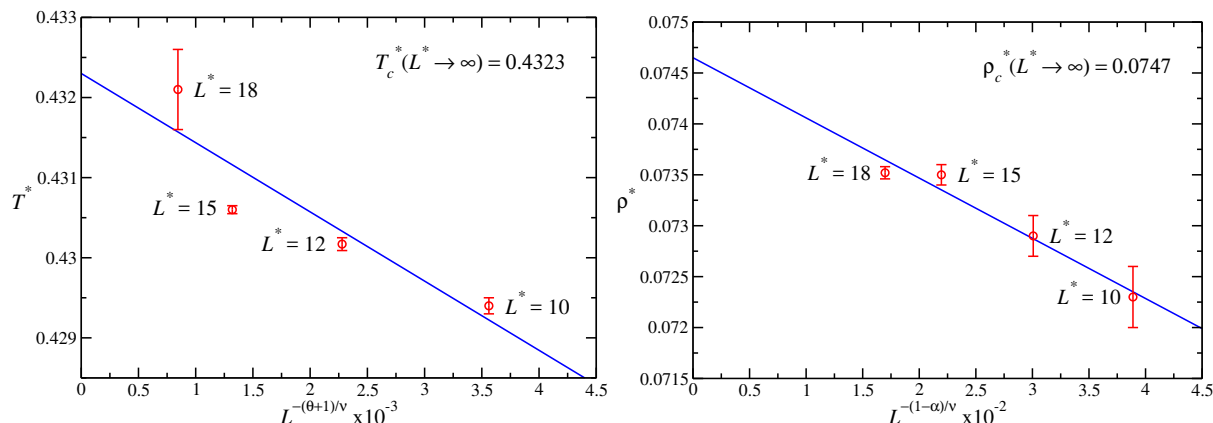
$L^*$	$T_c^*$	$\mu_c^*$	$\rho_c^*$	$-s$
10	0.4294(1)	-1.8520(5)	0.0723(3)	0.26(2)
12	0.43017(8)	-1.8529(3)	0.0729(2)	0.21(2)
15	0.43060(5)	-1.8535(2)	0.0735(1)	0.13(2)
18	0.4321(5)	-1.8559(6)	0.07352(6)	0.12(1)

Obter bom ajuste entre a função de distribuição e a curva do tipo Ising, realizando variações em temperatura e potencial químico, nos permite fazer inferências a respeito de propriedades termodinâmicas e ao parâmetro  $s$  do sistema para extrapolar ao limite termodinâmico, como mostrado nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Por exemplo, o valor crítico de temperatura e seu respectivo desvio padrão para  $L^* = 10$  visto na tabela 4.1 é dado por  $T_c^* = 0.4294 \pm 0.0001$ . Para obter o desvio da média, utilizamos o desvio padrão ( $\Delta$ ), dado por

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (4.1)$$

onde os  $x_i$  representam cada um dos valores do conjunto de observáveis,  $\bar{x}$  é a média do conjunto e  $n$  é o número total de valores desse conjunto. Observando os valores das tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, notamos que os valores críticos de temperaturas e densidades aumentam com a profundidade

do poço atrativo, enquanto o potencial químico crítico sofre redução. A partir da obtenção dos valores críticos de temperatura e densidade para cada  $L$ , conseguimos estimar, através de regressão linear, os valores para  $L \rightarrow \infty$ , utilizando os expoentes críticos apropriados para o nosso sistema, como mostram as figuras 4.10, 4.11 e 4.12.

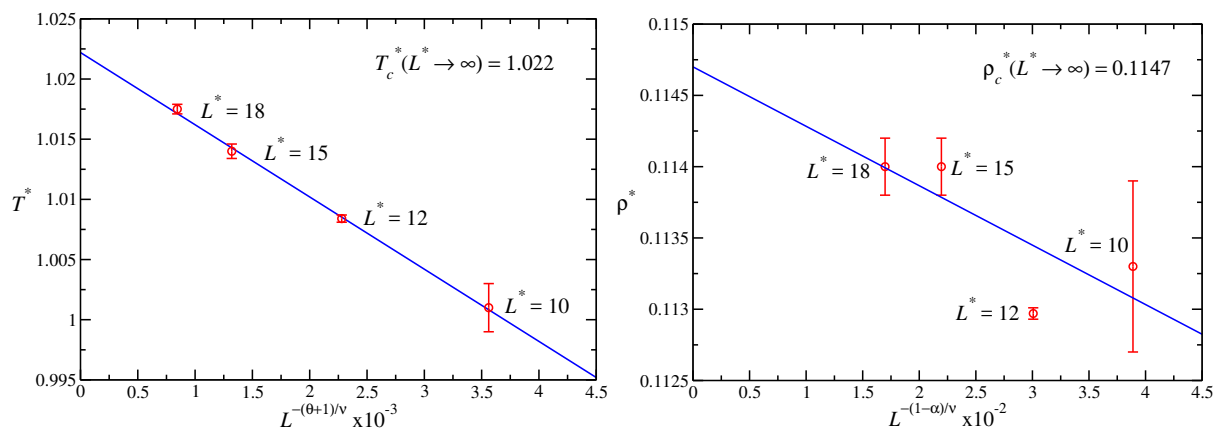


**Figura 4.10** Estimativas de temperatura e densidade para  $L^* \rightarrow \infty$ . Para o caso 2, temos, neste limite,  $T_c^* = 0.4323$  e  $\rho_c^* = 0.0747$  para temperatura e densidade críticas da transição gás-líquido do potencial ilustrado na figura 2.1. Temos que  $\alpha = 0.113$ ,  $\theta = 0.54$  e  $\nu = 0.629$  são os expoentes críticos para sistemas com classe de universalidade tipo Ising [120].

Observando os valores críticos de temperatura na figura 4.10, é notável que os pontos indicam ausência de um comportamento linear para as temperaturas críticas, isso pode ser explicado pelo número baixo de partículas para esses valores de  $L^*$  no caso 2. Contudo, calculamos os valores críticos de temperatura e densidade no limite termodinâmico. Com relação à densidade, temos uma maior dificuldade em encontrar esse comportamento linear em todos os casos estudados.

**Tabela 4.2** Valores críticos reduzidos para temperatura, potencial químico e densidade e o valor parâmetro de mistura  $s$  para um sistema governado pelo potencial do caso 3 para quatro valores de  $L^*$ . O valor entre parênteses representa o desvio padrão para o algoritmo ao lado.

$L^*$	$T_c^*$	$\mu_c^*$	$\rho_c^*$	$-s$
10	1.001(2)	-3.881(3)	0.1133(6)	0.13(1)
12	1.0084(3)	-3.8904(8)	0.11297(4)	0.125(4)
15	1.0140(6)	-3.8973(6)	0.1140(2)	0.083(9)
18	1.0175(4)	-3.9020(9)	0.1140(2)	0.08(1)



**Figura 4.11** Estimativas de temperatura e densidade para  $L^* \rightarrow \infty$ . Para o caso 3, temos, neste limite,  $T_c^* = 1.022$  e  $\rho_c^* = 0.1147$  para temperatura e densidade críticas da transição gás-líquido do potencial ilustrado na figura 2.1. Temos que  $\alpha = 0.113$ ,  $\theta = 0.54$  e  $\nu = 0.629$  são os expoentes críticos para sistemas com classe de universalidade tipo Ising [120].

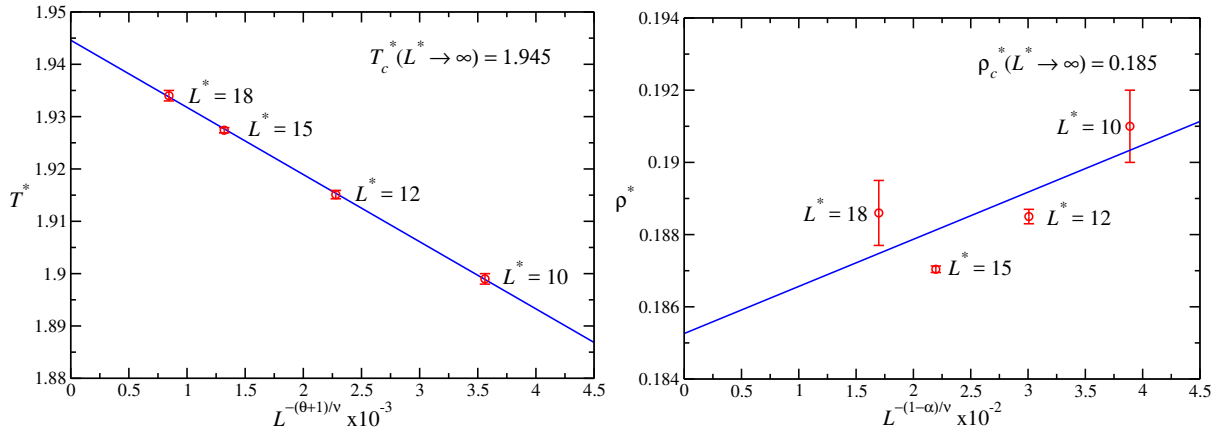
Para o caso 3, a figura 4.11 mostra que as temperaturas críticas têm um comportamento linear mostrado através da regressão linear indicando uma estimativa confiável para a temperatura crítica no limite termodinâmico do que no caso anterior. Quanto às densidades críticas, novamente os pontos não indicam um comportamento linear. Neste caso, em particular, as densidades não têm sequer comportamento monotônico.

**Tabela 4.3** Valores críticos reduzidos para temperatura, potencial químico e densidade e o valor parâmetro de mistura  $s$  para um sistema governado pelo potencial do caso 4 para quatro valores de  $L^*$ . O valor entre parênteses representa o desvio padrão para o algarismo ao lado.

$L^*$	$T_c^*$	$\mu_c^*$	$\rho_c^*$	$-s$
10	1.899(1)	-6.487(1)	0.191(1)	0.084(4)
12	1.9151(8)	-6.5012(8)	0.1885(2)	0.084(3)
15	1.9274(5)	-6.511(1)	0.18704(9)	0.084(2)
18	1.934(1)	-6.517(9)	0.1866(9)	0.085(8)

Para o caso 4, as temperaturas críticas têm crescimento linear com  $L^*$ , o que nos permite fazer inferência confiável sobre a temperatura crítica no limite termodinâmico através de regressão linear. Para as densidades críticas, temos um comportamento não monotônico tornando o valor da densidade crítica no limite termodinâmico pouco confiável, já que utilizamos também o método de regressão linear para este cálculo.

As dificuldades em inferir um valor aceitável para a densidade crítica no limite termodinâmico



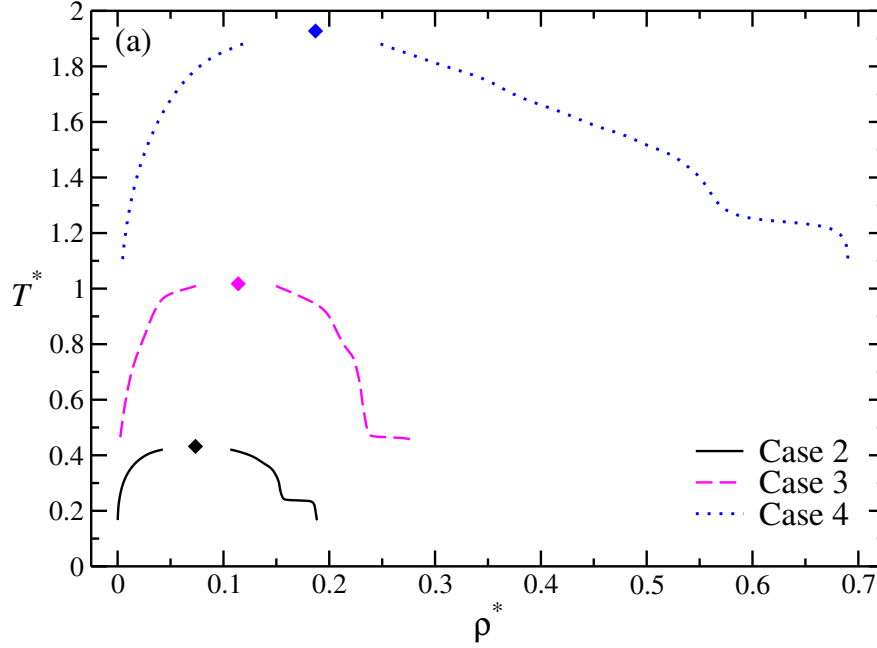
**Figura 4.12** Estimativas de temperatura e densidade para  $L^* \rightarrow \infty$ . Para o caso 4, temos, neste limite,  $T_c^* = 1.945$  e  $\rho_c^* = 0.185$  para temperatura e densidade críticas da transição gás-líquido do potencial ilustrado na figura 2.1. Temos que  $\alpha = 0.113$ ,  $\theta = 0.54$  e  $\nu = 0.629$  são os expoentes críticos para sistemas com classe de universalidade tipo Ising [120].

mico estão relacionadas ao número de simulações utilizadas não ser suficiente para realizarmos esse cálculo com precisão. Os valores de temperatura crítica nesse limite são confiáveis. É importante ressaltar que apesar das dificuldades, a caracterização do ponto crítico gás-líquido foi realizada com desvios mínimos como mostraram os pontos e a curva universal para esta classe de universalidade.

### 4.3 Diagramas de fase

Utilizar a técnica de repesagem de histogramas, nos permitiu a obtenção de diagramas de fase da densidade versus temperatura para a família de potenciais estudadas, nos casos com parte atrativa, como mostra a figura 4.13. Para gerar os diagramas de fase para temperaturas bem abaixo das temperaturas críticas, são necessárias simulações nessas regiões de temperatura para as fases de gás e líquido. Nesse momento torna-se necessário a implementação da técnica de réplicas HPT, descrita brevemente na subseção 2.4.1, para que nessas regiões de temperatura possamos realizar simulações ainda com coexistência de fases.

Na figura 4.13, temos a região de coexistência gás-líquido, separando as fases puras e terminando no respectivo ponto crítico gás-líquido de cada caso. Vemos um aumento dos valores críticos de temperatura e densidade, quando a escala atrativa se torna mais profunda. Utilizando os métodos descritos no capítulo 3, a pressão no ponto crítico e a curva de coexistência gás-líquido foram obtidas. A figura 4.14 ilustra o diagrama de fases pressão versus temperatura da



**Figura 4.13** Curvas de coexistência gás-líquido para os três potenciais com parte atrativa.

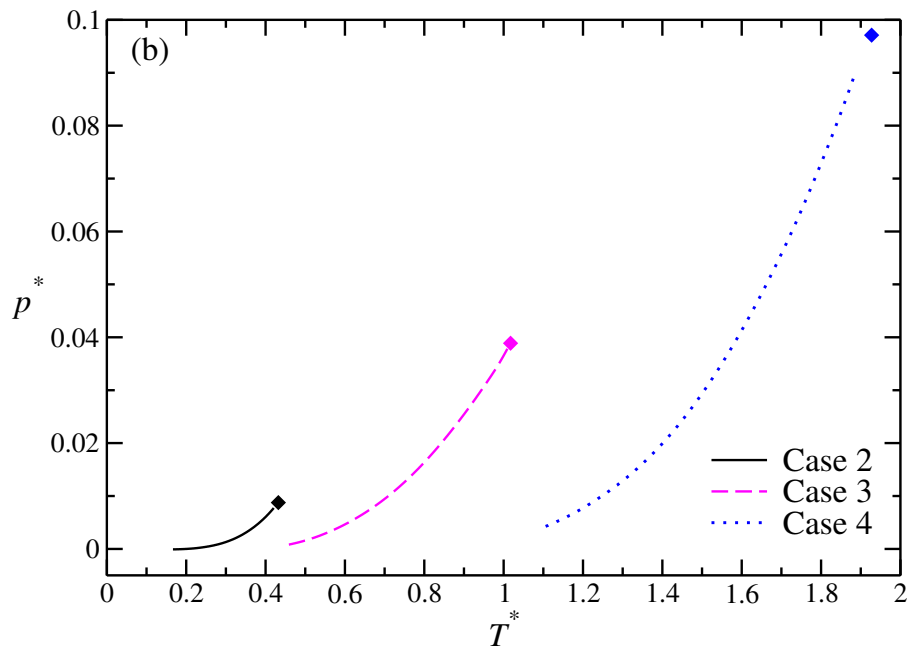
coexistência gás-líquido, mostrando que à medida que a parte atrativa torna-se mais profunda, a temperatura e a pressão no ponto crítico gás-líquido aumenta, o que é natural, uma vez que uma temperatura mais alta é necessária para formar a fase fluida. Resultado similar foi encontrado para um potencial esférico com duas escalas de comprimento através de simulações em Dinâmica Molecular [64].

A figura 4.13 mostra também um platô para altas densidades, o que sugere a presença de uma coexistência entre duas fases de alta densidade. Infelizmente essa transição não aparece claramente com o método que estamos empregando, possivelmente por não ser do tipo Ising. Com a finalidade de obter alguma evidência da existência de outro tipo de transição além da gás-líquido, o comportamento da densidade versus o potencial químico foi calculado usando o GCMC. As figuras 4.15 ilustram a densidade versus potencial químico para uma temperatura fixa mostrando uma troca descontínua na densidade do gás para o líquido e, então, entre dois sistemas de alta densidade. A transição é de primeira ordem.

Uma representação mais clara da natureza da transição é obtida pelo cálculo do calor específico a volume constante. Nas simulações GCMC,  $c_V$  é obtido pela utilização da expressão [101]

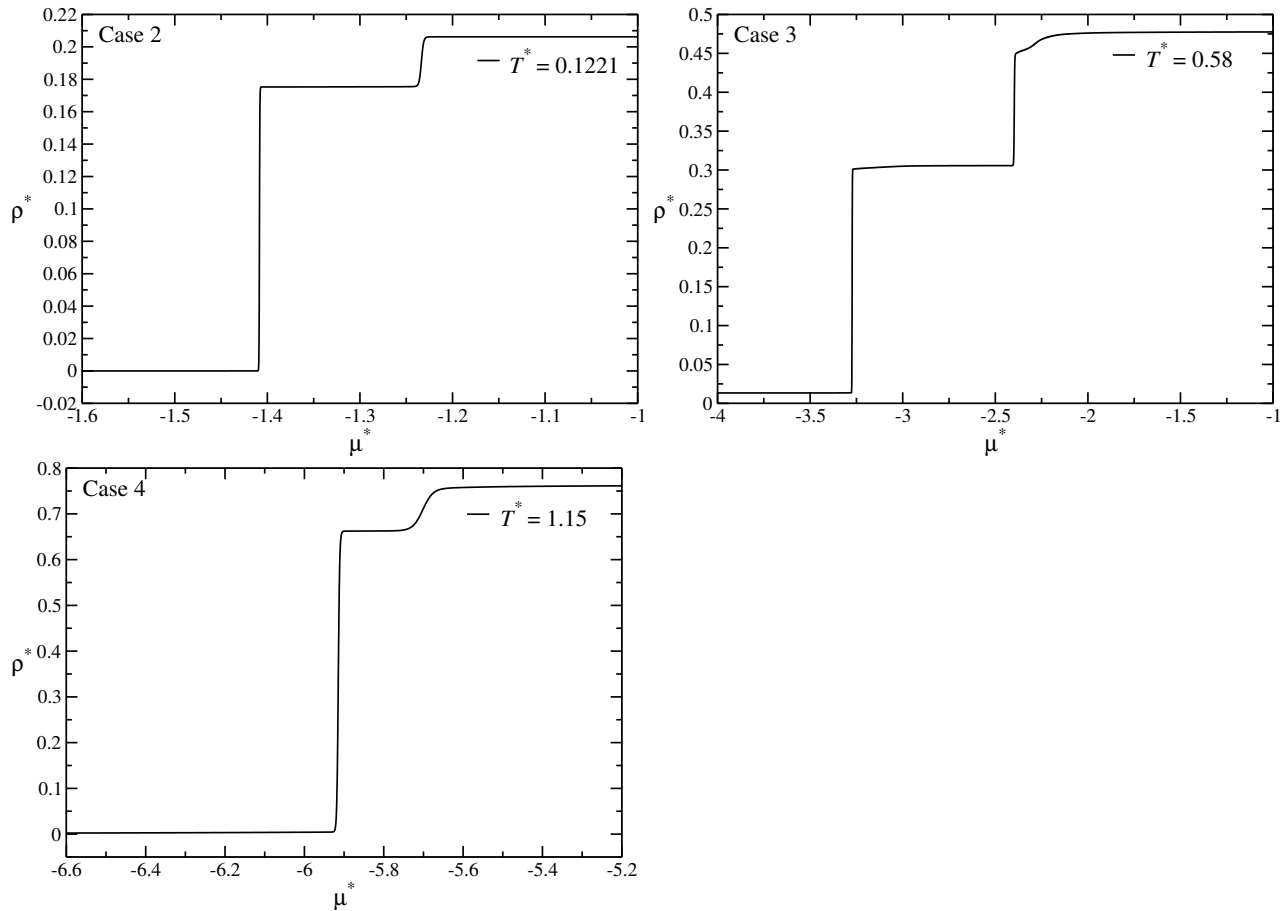
$$c_V = \frac{3}{2}k_B + \frac{1}{Nk_B T^2} \left( \langle \Delta U^2 \rangle_{\mu VT} - \frac{\langle \Delta U \Delta N \rangle_{\mu VT}^2}{\langle \Delta N^2 \rangle_{\mu VT}} \right). \quad (4.2)$$





**Figura 4.14** Diagrama de fases pressão versus temperatura para a coexistência gás-líquido para os três potenciais com parte atrativa.

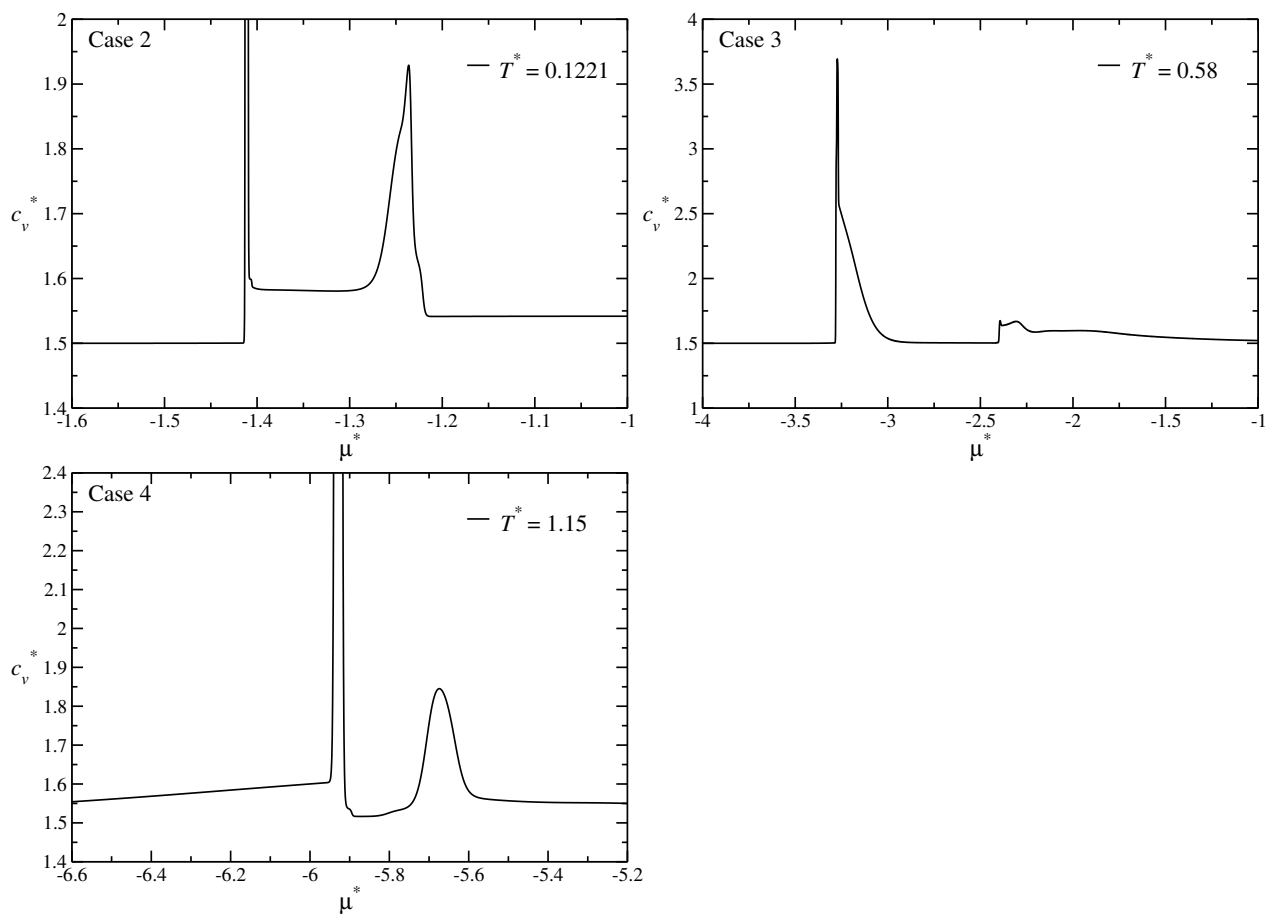
A figura 4.16 mostra o comportamento do calor específico versus potencial químico a temperatura constante para os três casos nos quais o potencial mostra uma parte atrativa. Os gráficos mostram um pico grande no calor específico, que coincide com a transição de fase gás-líquido e um pico pequeno que coincide com o platô na figura 4.13 para os casos 2 e 4. Para o caso 3, também encontramos uma segunda transição de fase, apesar de a isoterma, na figura 4.15, ter temperatura acima da temperatura do platô. Esse resultado sugere que a fase observada nessa região é sólida ou amorfa. Infelizmente, uma análise para menores temperaturas não é viável devido à falta de superposição em energia entre os histogramas. Na análise de Monte Carlo, indicações de uma segunda transição de fase, para cada potencial atrativo, são observadas, embora não tenhamos conseguido caracterizá-la. Isso pode ser atribuído à presença de fases sólidas estáveis ou devido a valores de densidade muito próximos entre as fases de alta densidade, o que acarreta em números de partículas também muito próximos para os tamanhos de sistemas simulados.



**Figura 4.15** Densidade versus potencial químico para o caso 2 em  $T^* = 0.1221$ , caso 3 em  $T^* = 0.58$  e caso 4 em  $T^* = 1.15$ .

## 4.4 Resumo

Neste capítulo, obtivemos o diagrama de fase para os quatro potenciais analisados para os potenciais atrativos. Foram usadas técnicas de Dinâmica Molecular e Monte Carlo, que indicaram a presença de transição líquido-gás. Pela a técnica de Dinâmica Molecular, encontramos ponto crítico líquido-líquido para os casos 3 e 4. Pela a técnica de Monte Carlo, encontramos uma segunda transição de fase para os potenciais atrativos, embora não tenhamos conseguido caracterizá-la através do método que utilizamos para a caracterização gás-líquido. Isto pode ser atribuído a fatores como: valores de densidade muito próximos, devido aos tamanhos dos sistemas simulados, o que torna a técnica de histogramas ineficaz ou à formação de fases amorfas nesse região de densidade tornando a transição líquido-líquido obscura para o método que utilizamos. Os resultados deste capítulo foram publicados na referência [123].



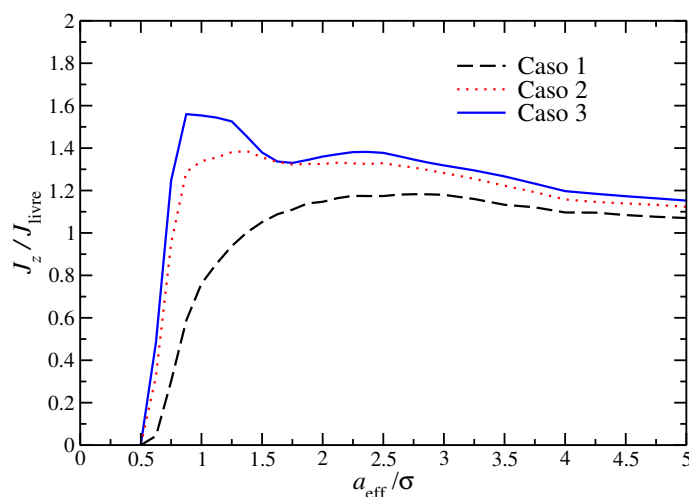
**Figura 4.16** Calor específico versus potencial químico para o caso 2 a  $T^* = 0.1221$ , caso 3 a  $T^* = 0.58$  e caso 4 a  $T^* = 1.15$ .

## Resultados para o sistema confinado por nanotubo

### 5.1 O Fluxo

Neste capítulo, iremos calcular o fluxo para três potenciais esfericamente simétricos que diferem pela primeira escala, que representa as interações de van der Waals. Para analisar o fluxo, usamos o procedimento descrito no capítulo 2.5, onde dois volumes de controle ligados ao nanotubo são utilizados. Devido à diferença de potenciais químicos, ou densidade, entre os volumes de controle, observamos um fluxo de partículas da maior para a menor densidade através do nanotubo.

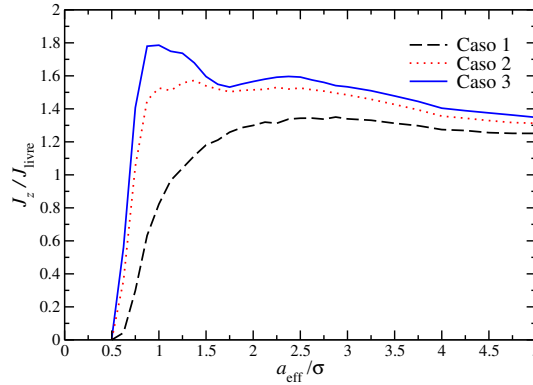
Inicialmente, analisamos as duas geometrias de nanotubo mantendo constantes o número de anéis e de partículas da parede confinante para nanotubos de mesmo raio. Devido a essa escolha, os nanotubos, inicialmente, têm comprimentos axiais diferentes:  $L_z = 15\sigma$  para nanotubos *SL* e  $L_z = 13.12\sigma$  para nanotubos *ZZ*.



**Figura 5.1** Fluxo normalizado para o nanotubo tipo *SL*.

Na figura 5.1, ilustramos a razão entre o fluxo obtido e o fluxo de um sistema não confinado,  $J/J_{\text{eff}}$ . O comportamento do fluxo para o nanotubo *SL* apresenta um mínimo local em torno de  $a_{\text{eff}} = 1.75\sigma$  e um máximo global em  $a_{\text{eff}} = 1.375\sigma$  para o caso 2, enquanto para o caso 3,

temos um mínimo local também em  $a_{\text{eff}} = 1.75\sigma$ , mas um máximo global em  $a_{\text{eff}} = 0.875\sigma$ . Para o caso 1, não há nenhum tipo de comportamento semelhante no fluxo, como observado nos casos anteriores para a mesma região. Um comportamento semelhante é observado para o nanotubo tipo ZZ, como mostra a figura 5.2. Os fluxos nas figuras 5.1 e 5.2 mostram comportamentos iguais, mas intensidades diferentes. É importante ressaltar que os nanotubos, além de geometrias distintas, têm comprimentos diferentes.

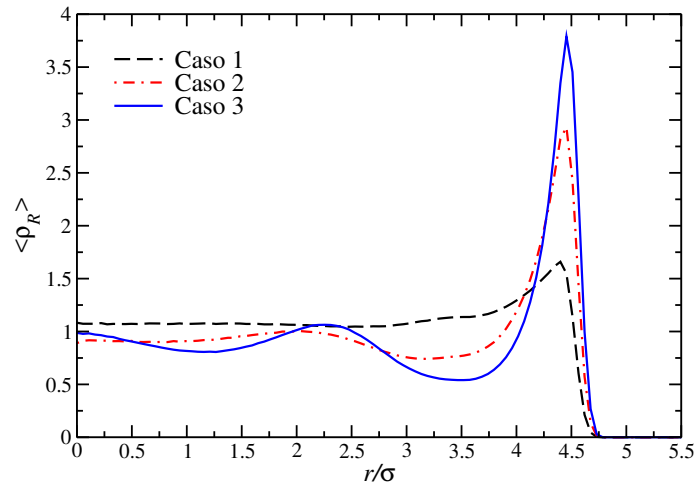


**Figura 5.2** Fluxo normalizado para o nanotubo tipo ZZ.

A partir do comportamento do fluxo, realizamos a análise da estrutura do sistema no nanotubo. Dividimos essa análise estrutural em dois perfis de densidade distintos: axial e radial. Vamos iniciar nossa discussão com o perfil de densidade radial.

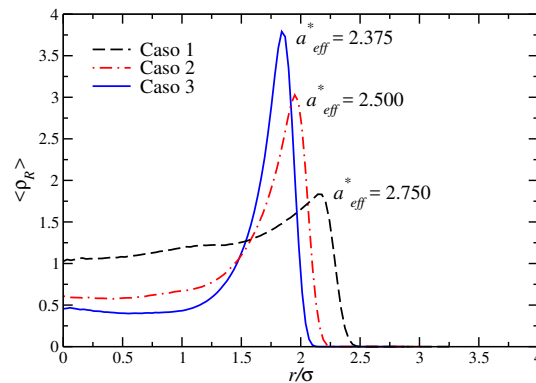
Na figura 5.3, temos os perfis de densidade radial para  $a_{\text{eff}} = 5.0\sigma$  para os três potenciais de fluido analisados. No caso 2, existe um pico intermediário para um valor próximo a  $r = 2\sigma$  e um pico bem mais pronunciado em  $r = 4.5\sigma$ , ou seja, uma camada próxima à parede interna do nanotubo. Para o caso 3, existe um pico na região central do nanotubo, em  $r = 0$ , seguido por um pico intermediário em torno de  $r = 2.25\sigma$  e um terceiro pico em  $r = 4.5\sigma$ , indicando uma camada de partículas do fluido em contato com a parede como no caso 2. Para o caso 1, o perfil de densidade radial não mostra formação de camadas; o único pico existente, em torno de  $r = 4.5\sigma$ , se deve à parede confinante do nanotubo.

Observando a figura 5.1, podemos notar máximos locais próximos a  $a_{\text{eff}} = 2.5\sigma$ . Analisando os perfis de densidade radial, figura 5.4, notamos o pico característico da camada de contato do fluido com a parede do nanotubo. Nos casos 2 e 3, os perfis de densidade têm o mesmo comportamento de apresentar um pico bem pronunciado, seguido de um platô com valor bem menor à medida que vamos da parede para o centro do nanotubo. Isto mostra que para esse valor de raio, as partículas do fluido tendem a formar uma camada em contato com a parede interna do nanotubo e menos partículas no centro, ou seja, as partículas procuram uma



**Figura 5.3** Perfis de densidade radial para um nanotubo do tipo SL para  $a_{\text{eff}} = 5.0\sigma$ .

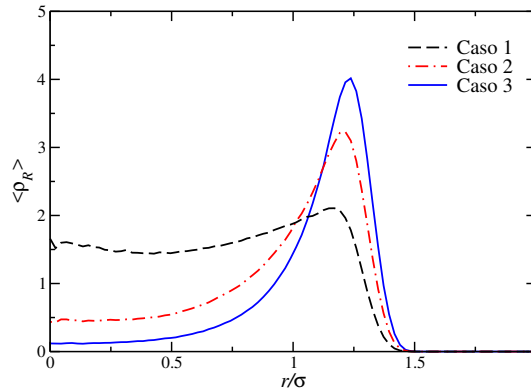
formação com um único anel. O comportamento apresentado pelo perfil de densidade no caso 1 mostra um pico menos evidente que nos casos descritos anteriores, seguido de uma diminuição gradual à medida que nos aproximamos do centro do nanotubo.



**Figura 5.4** Perfis de densidade radial para um nanotubo do tipo SL para os máximos locais próximos de  $a_{\text{eff}} = 2.5\sigma$  em cada caso.

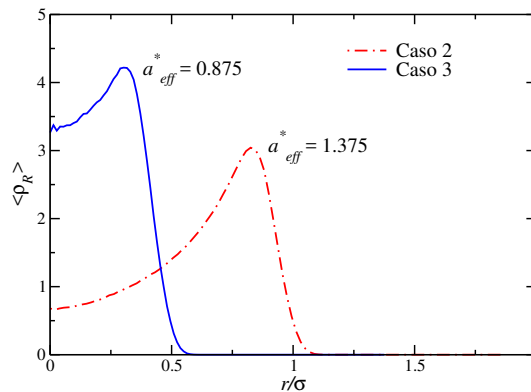
À medida que o raio do nanotubo diminui, as partículas em seu interior tendem a se aproximar e, conseqüentemente, interagir de forma mais intensa. Para o raio  $a_{\text{eff}} = 1.75\sigma$ , a curva de fluxo, figura 5.1, apresenta um mínimo local para os casos 2 e 3. A figura 5.5 mostra os perfis de densidade para os três casos em  $a_{\text{eff}} = 1.75\sigma$ . Para os casos 2 e 3, temos o pico indicando a camada de contato com a parede confinante em torno de  $r = 1.25\sigma$  seguido de uma redução acentuada, mostrando que as partículas tendem a se manter próximas a parede, diminuindo o espaço para outras partículas no centro. Já para o caso 1, não são observadas

variações significativas. Os comportamentos são semelhantes aos observados na figura 5.4.



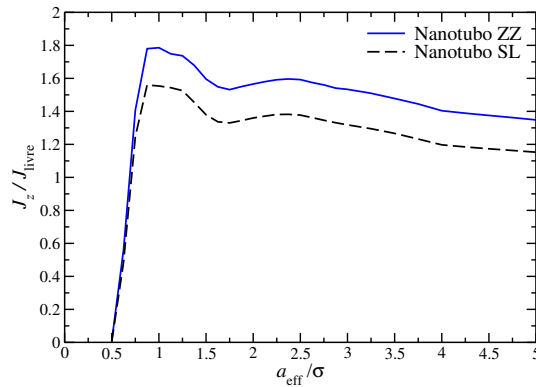
**Figura 5.5** Perfis de densidade radial para os três casos para um nanotubo do tipo SL para  $a_{\text{eff}} = 1.75\sigma$ .

Nos máximos absolutos do fluxo, os casos 2 e 3 apresentam perfis de densidade radial distintos. Apesar das diferenças, o comportamento é semelhante. Para o caso 3, não há espaço suficiente para as partículas formarem estruturas, fazendo com que sejam transportadas em linha. Para o caso 2, as partículas tendem a permanecer mais próximas à parede do nanotubo do que no centro. O caso 1 não mostrou nenhum comportamento distinto dos apresentados anteriormente.



**Figura 5.6** Perfis de densidade radial para os casos 2 e 3 para um nanotubo SL para  $a_{\text{eff}}$  no máximo absoluto do fluxo na figura 5.1.

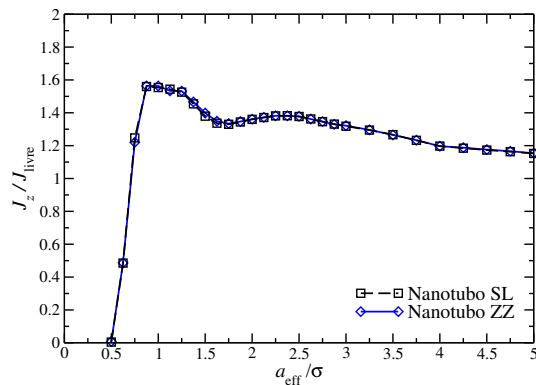
Com relação à comparação entre os dois tipos de nanotubos para um mesmo caso, podemos notar que, para o nanotubo ZZ, há um fluxo maior do que para o nanotubo SL, figura 5.7. O que também torna-se evidente é que para valores de  $a_{\text{eff}} \geq 0.875\sigma$ , há uma diferença de aproximadamente 0.2 entre os fluxos para os tipos distintos de nanotubos. Como dito anteriormente,



**Figura 5.7** Fluxo para o caso 3 para os dois tipos de nanotubos.

os nanotubos *SL* e *ZZ* têm um mesmo número de anéis e partículas, mas comprimentos axiais diferentes. O nanotubo *SL* tem comprimento  $L_z = 15\sigma$ , enquanto que o nanotubo *ZZ* tem comprimento  $L_z = 13.12\sigma$ , fator que, obviamente, pode estar causando a diferença nos valores de fluxo. O deslocamento na curva de fluxo para os casos 1 e 2, é equivalente quando comparamos os dois tipos de nanotubos, por isso não serão mostrados.

Com a finalidade de entender se as diferenças no fluxo para os dois tipos de nanotubo são devidas à estrutura, realizamos simulações para um nanotubo *ZZ* com comprimento  $L_z = 14.86\sigma$  e formado por 17 anéis de partículas. Desta forma, podemos fazer uma comparação entre nanotubos de tipos distintos, mas com comprimentos, praticamente, equivalentes, já que o nanotubo *SL* tem comprimento  $L_z = 15\sigma$ .



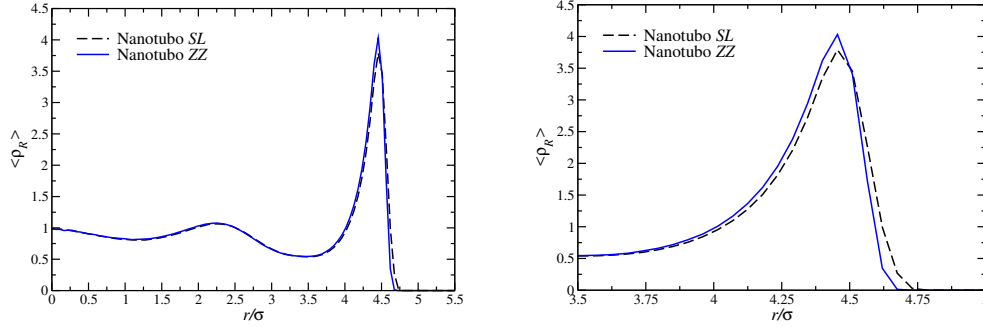
**Figura 5.8** Fluxo para o caso 3 para as duas geometrias de nanotubos.

A comparação entre nanotubos *SL* e *ZZ*, com mesmo comprimento, mostra que o fluxo é equivalente nas duas geometrias, como podemos ver na figura 5.8. Desta forma, podemos



afirmar que a diferença no fluxo apresentada anteriormente é devida apenas ao comprimento diferente entre os nanotubos e não a característica de sua geometria.

Uma comparação entre os dois tipos de nanotubos mostra que as curvas dos perfis de densidade radial não possuem grandes diferenças comportamentais, figura 5.9. É possível notar



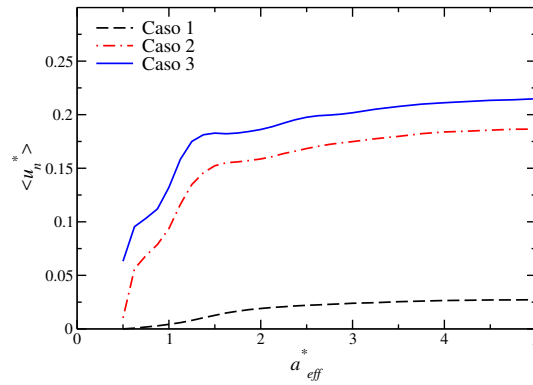
**Figura 5.9** Perfis de densidade para  $a_{\text{eff}} = 5.0\sigma$  para o caso 3 para as duas geometrias estudadas. A figura à direita mostra com mais clareza os picos entre  $r/\sigma = 3.5$  e  $5.0$ .

apenas que o pico da camada de contato é um pouco maior para o nanotubo ZZ, em comparação ao pico para o nanotubo SL. Isso se deve ao fato de que há um menor espaçamento disponível entre anéis para ser ocupado pelas partículas do fluido no caso do nanotubo ZZ. Desta forma, as partículas da camada de contato com a parede confinante têm um espaço radial levemente menor para sua mobilidade. Portanto, do ponto de vista comparativo, não encontramos nenhuma diferença significativa entre as duas geometrias confinantes estudadas aqui.

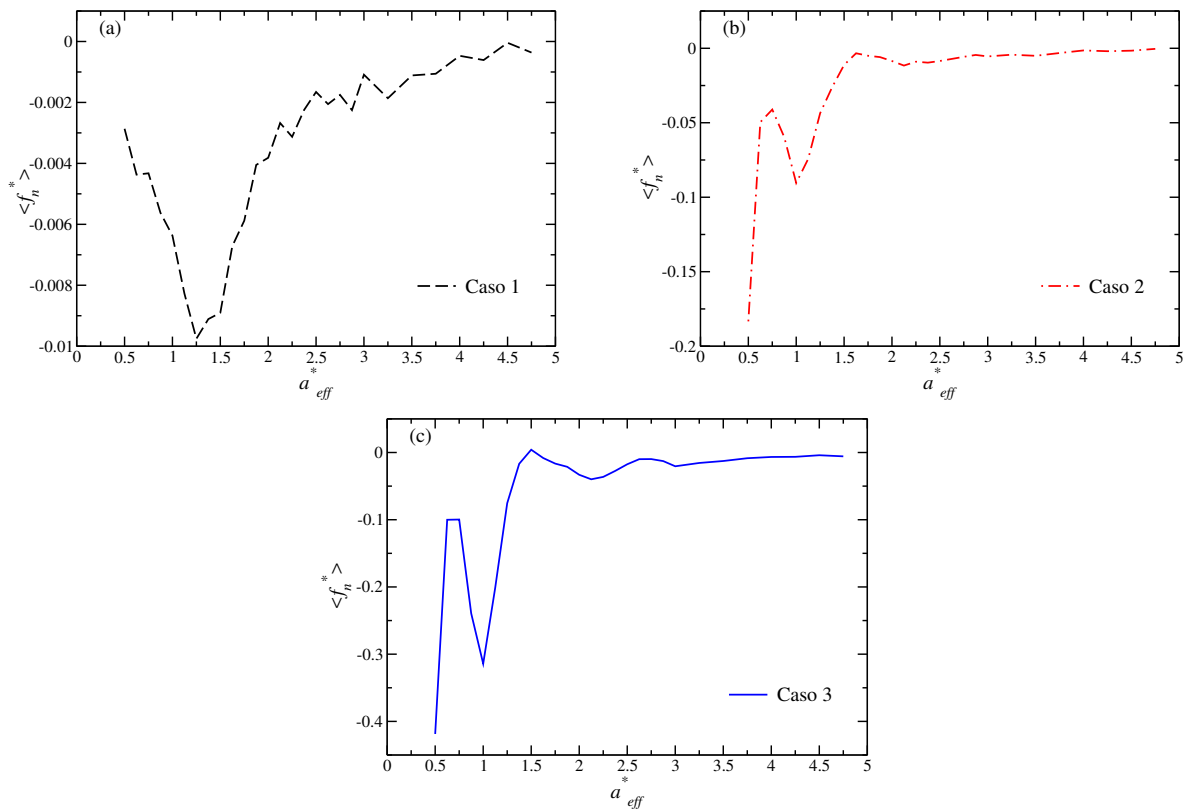
Tentando ainda entender melhor o comportamento do fluxo, temos uma explicação mais clara quando calculamos a energia média de interação por partícula confinada,  $\langle u_n^* \rangle = \langle U_n^* \rangle / \langle N_n \rangle$ , figura 5.10. Essa energia é calculada apenas entre as partículas confinadas. Para os casos 2 e 3, temos mudanças de curvatura mais significativas, principalmente, próximas às distâncias  $r/\sigma = 1.0$  e  $2.0$ , equivalente às duas escalas de comprimento dos potenciais 2 e 3.

Como vemos nas figuras 5.11, a força média  $\langle f_n^* \rangle = -(\partial/\partial r) \langle u_n^* \rangle$ , devida a interação com as demais partículas confinadas, mostra, para os casos 2 e 3, que as partículas têm interações atrativas mais e menos intensas para valores de  $a_{\text{eff}}$  próximos aos valores mínimos e máximos do fluxo. Um aumento negativo da força causa um aumento no fluxo, como fica evidente para o caso 3 em torno de  $a_{\text{eff}} = 2.25\sigma$ . A força sofre esse aumento negativo levando o fluxo a um máximo local. Nessa distância, as partículas interagem de forma atrativa na segunda escala do potencial, ou seja, em torno de  $r = 2.0\sigma$ .

Para valores próximos a  $a_{\text{eff}} = 1.5\sigma$ , temos um pico na força média, indicando uma repulsão entre as partículas confinadas. Nessa distância, as partículas interagindo através dos potenciais



**Figura 5.10** Energia média por partícula confinada devida à interação com outras partículas confinadas pelo nanotubo *SL*.

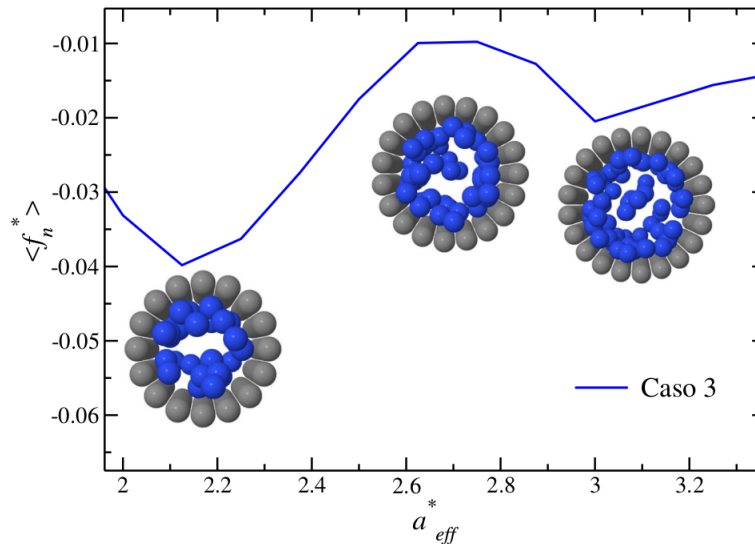


**Figura 5.11** Força média por partícula confinada devida à interação com as demais partículas confinadas por um nanotubo *SL* para (a) caso 1, (b) caso 2 (c) e caso 3.

2 e 3 estão sujeitas à barreira energética entre escalas. Portanto, as partículas não tendem a se estabelecer nessa configuração de pares por ser energeticamente desfavorável. Para o potencial 1, a barreira de energia entre escalas não é tão significativa. Desta forma, as partículas têm uma

maior probabilidade de se estabelecerem em torno dessa distância.

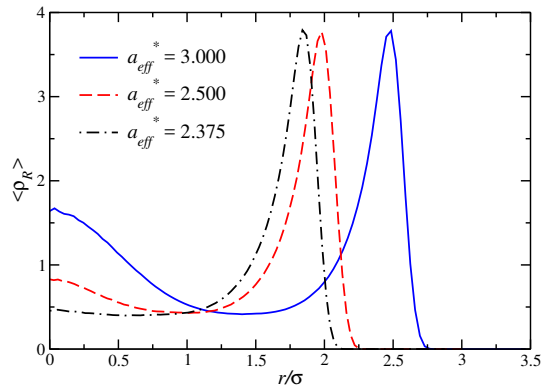
Na figura 5.11(c), notamos um padrão de mínimos e máximos locais que se repete quando  $r \leq 3.0\sigma$ . Em  $a_{\text{eff}} = 3.0\sigma$ , temos o mínimo local indicando que as partículas tendem a interagir mais atrativamente. Do ponto de vista estrutural, as partículas do fluido formam uma linha central e uma camada de contato com a parede, como vemos melhor na figura 5.12. À medida



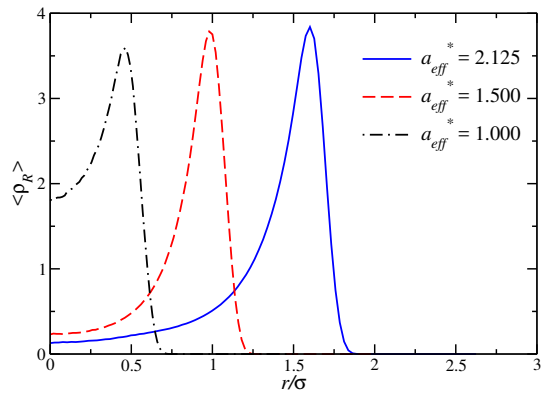
**Figura 5.12** Força média de interação em função do raio do nanotubo para o caso 3.

que o raio do nanotubo diminui, as partículas interagem de uma forma cada vez menos atrativa, como vemos em torno de  $a_{\text{eff}}/\sigma = 2.6$ , já que as distâncias de interação levam à barreira energética, o que é desfavorável ao sistema. O mínimo próximo de  $a_{\text{eff}}/\sigma = 2.2$  mostra a ausência dessa linha central de partículas. Como mostram as figuras 5.12 e 5.13, a consequência desse efeito é a redução e o posterior desaparecimento da linha central de partículas, restando apenas a camada de contato.

Na figura 5.11(c), vemos que em torno de  $a_{\text{eff}} = 2.0\sigma$  a força média por partícula devido a interação com a demais possui um mínimo, o que indica uma atração local mais intensa. Nos perfis de densidade da figura 5.14, há somente um pico para cada valor de  $a_{\text{eff}}$ . À medida que o raio do nanotubo diminui, as partículas se aproximam e, assim, a interação começa a se tornar menos favorável pela presença da barreira energética entre escalas. Para valores próximos a  $a_{\text{eff}} = 1.5\sigma$ , a interação entre as partículas começa a migrar da segunda para a primeira escala, devido ao espaço interno disponível pelo nanotubo. As partículas do fluido ainda mantem a camada de contato, mas, com a diminuição do raio do nanotubo, tendem a ocupar mais a região central do nanotubo, como vemos para  $a_{\text{eff}} = 1.0\sigma$ . Este mesmo comportamento se mantém



**Figura 5.13** Perfis de densidade para o caso 3 para nanotubos *SL*.



**Figura 5.14** Perfis de densidade para o caso 3 para nanotubos *SL*.

para  $a_{eff} < 1.0\sigma$  até que o nanotubo tenha tão pouco espaço que as partículas não se transportem mais pela estrutura confinante e o fluxo seja interrompido. Isso ocorre para valores próximos de  $a_{eff} = 0.5\sigma$ , ou seja, valor em que o diâmetro do nanotubo é equivalente ao diâmetro das partículas do fluido.

## CAPÍTULO 6

# Conclusões

Nesta tese, analisamos o efeito da competição entre as duas escalas de um potencial na presença de anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais no comportamento de um fluido “tipo água”.

Inicialmente, estudamos uma família de quatro potenciais esfericamente simétricos com duas escalas de comprimento, a fim de obter os diagramas de fases e o comportamento de sistemas interagindo através desses potenciais. Os potenciais possuem um ombro repulsivo, seguido de um poço, sendo esse poço atrativo para três desses potenciais. Utilizamos duas técnicas distintas de simulação computacional nesse estudo: Dinâmica Molecular e Monte Carlo. O sistema é homogêneo formado por partículas idênticas. Nosso objetivo foi analisar o efeito produzido pela profundidade do poço sobre o diagrama de fases do sistema. O diagrama de fases temperatura x pressão indica que o aumento do poço atrativo é responsável pelo encolhimento da região de TMD, levando-a para valores de pressão negativos. No diagrama densidade x pressão para temperatura constante, o aumento do poço atrativo produz dois loops de van der Waals: um a baixas e outro a altas densidades. Com isto, a análise de Dinâmica Molecular sugere a presença de duas fases líquidas e um segundo ponto crítico. Uma vez que todas as anomalias estão interconectadas, a atração também encolhe o intervalo de pressão do parâmetro de ordem estrutural, da anomalia na difusão e da entropia de excesso.

Interessados em entender a natureza das transições de fase gás-líquido e líquido-líquido dos potenciais, os três sistemas nos quais a atração está presente foram analisados usando simulações no GCMC. Mostramos que a transição de fase gás-líquido é do tipo Ising 3D, enquanto a temperatura crítica aumenta com o aumento do poço atrativo no potencial. A análise é inconclusiva em relação à presença da transição de fase líquido-líquido, sugerida por Dinâmica Molecular. Os três sistemas mostram um salto na densidade no diagrama de fase densidade x potencial químico à temperatura constante, mas a repesagem de histogramas não mostra claramente a presença dessa transição. Atribuímos tal resultado a dois fatores: primeiro, os valores de densidade na coexistência, para os tamanhos de sistema simulados, estariam muito próximos, fazendo com que a técnica de repesagem de histogramas torne-se insuficiente; segundo, nesta região de densidade, fases amorfas poderiam estar se formando, tornando a transição

líquido-líquido obscura do ponto de vista de aplicação do método de Bruce e Wilding utilizado [117]. Outras técnicas deveriam ser aplicadas nesta região, por exemplo, para verificar a existência de um segundo ponto crítico líquido-líquido e consequente classe de universalidade.

Os resultados desta primeira parte da tese foram apresentados no artigo *Critical points, phase transitions and water-like anomalies for an isotropic two length scale potential with increasing attractive well*, publicado no periódico *Physica A* em 2017 [123].

Na segunda parte da tese, discutimos os resultados obtidos para um sistema confinado, novamente comparando sistemas com potenciais com escalas que competem. Utilizando simulações de Monte Carlo, analisamos uma família de três potenciais esféricos de duas escalas, para um sistema homogêneo de partículas transportadas ao longo de um nanotubo. Dois volumes de controle com densidades distintas, ligados às aberturas do nanotubo, favorecem o fluxo através deste. O comportamento da variável de fluxo mostra que para os potenciais definidos para os casos 2 e 3 há um mínimo entre dois máximos, à medida que o raio do nanotubo diminui, associado ao comportamento anômalo para os dois tipos de geometrias empregadas para os nanotubos. Enquanto que para o caso 1, observamos apenas um patamar à medida que o raio diminui e, posteriormente, uma redução até a variável de fluxo tornar-se zero.

Para os casos 2 e 3, os perfis de densidade radial apresentam camadas de partículas do fluido, enquanto o caso 1 não mostra esse mesmo comportamento. O comportamento em camadas pode ser explicado devido à barreira energética entre as duas escalas, já que existe uma distância de interação, energeticamente, desfavorável. Portanto, o fato de haver duas escalas não é fator suficiente para que o sistema apresente comportamento anômalo, como verificado no caso 1. Para a existência de anomalia, as partículas devem interagir através de um potencial com duas escalas que também possua uma barreira energética entre tais escalas, como os potenciais dos casos 2 e 3.

Comparando os dois tipos diferentes de geometria de nanotubo, verificamos que, para um mesmo número de anéis e partículas, o fluxo é maior para um nanotubo *ZZ*, quando comparado ao nanotubo *SL*. Obviamente, como os nanotubos têm comprimentos diferentes, sendo o nanotubo *ZZ* menor, há um fluxo maior através do nanotubo *ZZ* (menor caminho a ser percorrido pelas partículas do fluido). Quando os nanotubos de tipos diferentes possuem um comprimento axial equivalente, não há diferença significativa na variável de fluxo. Isso confirma que a diferença encontrada anteriormente se deve, exclusivamente, à diferença de comprimento entre os nanotubos.

A energia média de interação por partícula, bem como a força média por partícula devida à interação, demonstram que nos casos 2 e 3 as partículas interagem de forma semelhante. Nesses casos, os sistemas formam agregados de partículas em camadas e, a medida que o nanotubo

tem seu raio diminuído, produzindo com isto uma aproximação entre partículas, as interações tornam-se desfavoráveis energeticamente, causando a extinção de camadas mais internas. Com um raio efetivo próximo ao valor de  $\sigma$ , as partículas são transportadas em linha e têm uma força média atrativa bastante intensa, ocasionando o máximo na variável de fluxo, o que indicamos como anomalia no fluxo.

Os resultados apresentados neste capítulo ainda estão em fase de redação para posterior submissão.

## Referências Bibliográficas

- [1] [http://www.lsbu.ac.uk/water/water\\_molecule.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/water_molecule.html). Acessado em 19 de outubro de 2015.
- [2] [http://www.lsbu.ac.uk/water/water\\_hydrogen\\_bonding.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/water_hydrogen_bonding.html). Acessado em 21 de outubro de 2015.
- [3] [http://www.lsbu.ac.uk/water/water\\_phase\\_diagram.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html). Acessado em 22 de outubro de 2015.
- [4] MCMILLAN, P. F.; STANLEY, H. E. *Nature Physics*, v. 6, p. 479, 2010.
- [5] JAGLA, E. A. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 11, p. 10251, 1999.
- [6] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. *Nature (London)*, v. 360, p. 324, 1992.
- [7] WALER, R. *Essays of natural experiments*. New York: Johnson Reprint, 1964.
- [8] KELL, G. S. *J. Chem. Eng. Data*, v. 20, p. 97, 1975.
- [9] ANGELL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. *J. Chem. Phys.*, v. 65, p. 3063, 1976.
- [10] SPEEDY, R. J.; ANGELL, C. A. *Journal of Chem. Phys.*, v. 65, p. 851, 1976.
- [11] KANNO, H.; ANGELL, C. A. *J. Chem. Phys.*, v. 70, p. 4008, 1979.
- [12] ANGELL, A.; CHEESEMAN, P. A.; TAMADDON, S. *Science*, Washington, v. 218, p. 885, 1982.
- [13] TOMBARI, E.; FERRARI, C.; SALVETTI, G. *Chem. Phys. Lett.*, v. 300, p. 749, 1999.
- [14] THURN, H.; RUSKA, J. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 22, p. 331, 1976.
- [15] SAUER, G. E.; BORST, L. B. *Science*, Washington, v. 158, p. 1567, 1967.



- [16] KENNEDY, S. J.; WHEELER, J. C. *J. Chem. Phys.*, v. 78, p. 1523, 1983.
- [17] TSUCHIYA, T. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 60, p. 227, 1991.
- [18] ANGELL, C. A.; BRESSEL, R. D.; HEMMATTI, M.; SARE, E. J.; TUCKER, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 2, p. 1559, 2000.
- [19] SHARMA, R.; CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 204501, 2006.
- [20] SHELL, M. S.; DEBENEDETTI, P. G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 011202, 2002.
- [21] POOLE, P. H.; HEMMATI, M.; ANGELL, C. A. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 2281, 1997.
- [22] SASTRY, S.; ANGELL, C. A. *Nature Mater.*, v. 2, p. 739, 2003.
- [23] CHAPLIN, M. Sixty-three anomalies of water. <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, Sep. 2006.
- [24] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 344, 2001.
- [25] BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. *J. Phys. Chem.*, v. 91, p. 6269, 1987.
- [26] ERRINGTON, J. R.; DEBENEDETTI, P. G. *Nature*, London, v. 409, p. 4, 2001.
- [27] MITTAL, J.; ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 18147, 2006.
- [28] MUDI, A.; CHAKRAVARTY, C.; RAMASWAMY, R. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 104507, 2005.
- [29] MORISHITA, T. *Phys. Rev. E*, v. 72, p. 021201, 2005.
- [30] STEINHARDT, P. J.; NELSON, D. R.; RONCHETTI, M. *Phys. Rev. B*, v. 28, p. 784, 1983.
- [31] TORQUATO, S.; TRUSKETT, T. M.; DEBENEDETTI, P. G. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 2064, 2000.

- [32] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. *Physica A*, Amsterdam, v. 314, p. 470, 2002.
- [33] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. *J. Mol. Liq.*, v. 101, p. 159, 2002.
- [34] STANLEY, H. E.; BARBOSA, M. C.; MOSSA, S.; NETZ, P. A.; SCIORTINO, F.; STARR, F. W.; YAMADA, M. *Physica A*, Amsterdam, v. 315, p. 281, 2002.
- [35] SPEEDY, R. J. *J. Phys. Chem.*, v. 86, p. 3002, 1982.
- [36] STANLEY, H. E.; TEIXEIRA, J. *J. Chem. Phys.*, v. 73, p. 3404, 1980.
- [37] MISHIMA, O.; CALVERT, L. D.; WHALLEY, E. *Nature*, London, v. 310, p. 393, 1984.
- [38] S, S. R.; D, K. B. *Nature*, London, v. 398, p. 788, 1999.
- [39] DEBENEDETTI, P. G. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 15, p. R1669, 2003.
- [40] ROBERTS, C. J.; DEBENEDETTI, P. G. *J. Chem. Phys.*, v. 105, p. 658, 1996.
- [41] FRANZESE, G.; STANLEY, H. E. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 14, p. 2201, 2002.
- [42] BALLADARES, A.; BARBOSA, M. C. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 16, p. 8811, 2004.
- [43] PRETTI, M.; BUZANO, C. *J. Chem. Phys.*, v. 121, p. 11856, 2004.
- [44] DE OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 17, p. 399, 2005.
- [45] HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 031504, 2005.
- [46] HENRIQUES, V. B.; GUISSONI, N.; BARBOSA, M. A.; THIELO, M.; BARBOSA, M. C. *Mol. Phys.*, v. 103, p. 3001, 2005.
- [47] GIRARDI, M.; SZORTYKA, M.; BARBOSA, M. C. *Physica A*, Amsterdam, v. 386, p. 692, 2007.
- [48] SZORTYKA, M. M.; BARBOSA, M. C. *Physica A*, Amsterdam, v. 380, p. 27, 2007.
- [49] BALLADARES, A. L.; GIRARDI, M.; HENRIQUES, V.; BARBOSA, M. C. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 19, p. 116105, 2007.
- [50] MARCIA SZORTYKA, MAURICIO GIRARDI, V. B. H.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 134904, 2010.

- [51] SZORTYKA, M. M.; FIORE, C. E.; HENRIQUES, V. B.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 133, p. 104904, 2010.
- [52] CAMP, P. *Phys. Rev. E*, v. 68, p. 061506, 2003.
- [53] GIBSON, H. M.; WILDING, N. B. *Phys. Rev. E*, v. 73, p. 061507, June 2006.
- [54] NETZ, P. A.; RAYMUNDI, J. F.; CAMERA, A. S.; BARBOSA, M. C. *Physica A*, Amsterdam, v. 342, p. 48, Oct. 2004.
- [55] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; COLLA, T.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 084505, 2006.
- [56] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; COLLA, T.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 124503, 2006.
- [57] DE OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C.; NETZ, P. A. *Physica A*, Amsterdam, v. 386, p. 744, 2007.
- [58] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. *Euro. Phys. J. B*, v. 64, p. 48, 2008.
- [59] DE OLIVEIRA, A. B.; FRANZESE, G.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 128, p. 064901, 2008.
- [60] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. *Europhys. Lett.*, v. 85, p. 36001, 2009.
- [61] DE OLIVEIRA, A. B.; NEVES, E. B.; GAVAZZONI, C.; PAUKOWSKI, J. Z.; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 164505, 2010.
- [62] DE OLIVEIRA, A. B.; SALCEDO, E.; CHAKRAVARTY, C.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 234509, 2010.
- [63] SALCEDO, E.; DE OLIVEIRA, A. B.; JR., N. M. B.; CHAKRAVARTY, C.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 044517, 2011.
- [64] DA SILVA, J.; SALCEDO, E.; OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C. *J. Phys. Chem.*, v. 133, p. 244506, 2010.
- [65] Barraz Jr., N.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 094504, 2009.

- [66] Barraz Jr., N.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 104507, 2011.
- [67] HEMMER, P. C.; STELL, G. *Phys. Rev. Lett.*, v. 24, p. 1284, 1970.
- [68] JAGLA, E. A. *Phys. Rev. E*, v. 58, p. 1478, Aug. 1998.
- [69] NETZ, P. A.; BULDYREV, S.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. *Physical Review E*, v. 73, p. 061504, 2006.
- [70] FRANZESE, G.; MALESCIO, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. *Nature (London)*, v. 409, p. 692, 2001.
- [71] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. *J. Chem. Phys.*, v. **116**, p. 3007, 2002.
- [72] TABELING, P.; BOCQUET, L. *Lab on a Chip*, v. 14, p. 3143, 2014.
- [73] ELIMELECH, M.; PHILIP, W. A. *Science*, Washington, v. 333, p. 712, 2011.
- [74] GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R.; BARTKOWIAK, M. S. *Rep. Prog. Phys.*, v. 62, p. 1573, 1999.
- [75] MASH, R. J.; JOSEPH, S.; ALURU, N. R.; JAKOBSSON, E. *Nanoletters*, v. 3, p. 589, 2003.
- [76] GORDILLO, M. C.; MARTÍ, J. *Chem. Phys. Lett.*, v. 329, p. 341, 2000.
- [77] KYAKUNO, H.; MATSUDA, K.; YAHIRO, H.; INAMMI, Y.; FUKUKO, T.; MIYATA, Y.; YANAGI, K.; KATAURA, H.; SAITO, T.; TUMURA, M.; IJIMA, S. *Chem. Phys. Lett.*, v. 134, p. 244501, 2011.
- [78] ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. *Chem. Rev.*, v. 108, p. 5014, 2008.
- [79] HOLT, J. K.; PARK, H. G.; WANG, Y. M.; STADERMANN, M.; ARTYUKHIN, A. B.; GRIGOROPOULOS, C. P.; NOY, A.; BAKAJIN, O. *Science*, Washington, v. 312, p. 1034, 2006.
- [80] QIN, X.; YUAN, Q.; ZHAO, Y.; XIE, S.; LIU, Z. *Nano Lett.*, v. 11, p. 56, 2011.
- [81] MAJUMDER, M.; CHOPRA, N.; ANDREWS, R.; HINDS, B. J. *Nature*, London, v. 438, p. 44, 2005.
- [82] YE, H.; ZHANG, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. *Microfluid. Nanofluid.*, v. 10, p. 1359, 2011.

- [83] FARIMANI, A. B.; ALURU, N. R. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 12145, 2011.
- [84] ZHENG, Y.; YE, H.; ZHANG, Z.; ZHANG, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, p. 964, 2012.
- [85] BORDIN, J. R.; DE OLIVEIRA, A. B.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 137, p. 084504, 2012.
- [86] QIN, X.; YUAN, Q.; ZHAO, Y.; XIE, S.; LIU, Z. *Nano Lett.*, v. 11, p. 2173, 2011.
- [87] THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H. *Nano Lett.*, v. 8, p. 2788, 2008.
- [88] THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 184502, 2009.
- [89] BORDIN, J. R.; JR., J. S. A.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. *J. Chem. Phys.*, v. 140, p. 194504, 2014.
- [90] NANOK, T.; ARTRITH, N.; PANTU, P.; BOPP, P. A.; LIMTRAKUL, J. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, p. 2103, 2009.
- [91] LIU, Y. C.; SHEN, J. W.; GUBBINS, K. E.; MOORE, J. D.; WU, T.; WANG, Q. *Phys. Rev. B*, v. 77, p. 125438, 2008.
- [92] LIU, Y.; WANG, Q.; ZHANG, L. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 234701, 2005.
- [93] BORDIN, J. R.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. *J. Phys. Chem. B*, v. 117, p. 7047, 2013.
- [94] WANG, J.; ZHU, Y.; ZHOU, J.; LU, X. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 6, p. 829, 2004.
- [95] KOLESNIKOV, A. I.; LONG, C. K.; DE SOUZA, N. R.; BURNHAM, C. J.; MORAVSKY, A. P. *Physica B*, Amsterdam, v. 385, p. 272, 2006.
- [96] KOLESNIKOV, A. I.; ZANOTTI, J. M.; LOONG, C. K.; THIYAGARAJAN, P. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 035503, 2003.
- [97] JAGLA, E. A. *Brazilian Journal of Physics*, v. 34, p. 17 – 23, 03 2004.
- [98] XU, L.; BULDYREV, S.; ANGELL, C. A.; STANLEY, H. E. *Phys. Rev. E*, v. 74, p. 031108, 2006.
- [99] HOOVER, W. G. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 1695, 1985.
- [100] HOOVER, W. G. *Phys. Rev. A*, v. 34, p. 2499, 1986.

- [101] ALLEN, P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [102] ERRINGTON, J. R. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, p. 9915, 2003.
- [103] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H. *J. Chem. Phys.*, v. **21**, p. 1087, 1953.
- [104] NORMAN, G. E.; FILINOV, V. S. *High Temp.*, v. **7**, p. 216, 1969.
- [105] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press, 2002.
- [106] SWENDSEN, R. H.; WANG, J.-S. *Phys. Rev. Lett.*, v. 57, p. 2607, 1986.
- [107] GEYER, C. J. *Computing Science and Statistics Proceedings of the 23rd Symposium on the Interface*, p. 156, 1991.
- [108] HANSMANN, U. H. E. *Chem. Phys. Lett.*, v. 281, p. 140, 1997.
- [109] FALCIONI, M.; DEEM, M. W. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 1754, 1999.
- [110] SUGITA, Y.; OKAMOTO, Y. *Chem. Phys. Lett.*, v. 314, p. 141, 1999.
- [111] YAN, Q.; DE PABLO, J. J. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 9509, 1999.
- [112] PAPADOPOULOS, A.; BECKER, E. D.; LUPOWSKI, M.; SWOL, F. V. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 4897, 1993.
- [113] N.M, B. J.; SALCEDO, E.; BARBOSA., M. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 094504, 2009.
- [114] FERRENBURG, A. M.; SWENDSEN, R. H. *Phys. Rev. Lett.*, v. **61**, p. 2635, 1988.
- [115] BINDER, K. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, v. **43**, p. 119, 1981.
- [116] WILDING, N. B. *Am. J. Phys.*, v. 61, p. 1147, 2001.
- [117] BRUCE, A. D.; WILDING, N. B. *Phys. Rev. Lett.*, v. **68**, p. 193, 1992.
- [118] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. **12**, p. 25, 2000.
- [119] TSYPIN, M. M.; BLOTE, H. W. J. *Phys. Rev. E*, v. **62**, p. 73, 2000.

- [120] SENGERS, J. V.; LEVELT-SENGERS, J. N. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. **37**, p. 189, 1986.
- [121] KIM, Y. C.; FISHER, M. E. *Comput. Phys. Commun.*, v. **169**, p. 295, 2005.
- [122] FOMIN, D. Y.; ; GRIBOVA, N. V.; RYZHOV, V. N.; STISHOV, S. M.; FRENKEL, D. *J. Chem. Phys.*, v. 129, p. 064512, 2008.
- [123] PINHEIRO, L.; FURLAN, A. P.; KROTT, L. B.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. *Phys. A*, v. 468, p. 866, 2017.