

Cristina Gavazzoni

**Estrutura e Mobilidade de Água Confinada em  
Nanotubos de Fosfato de Alumínio e de  
Líquidos Anômalos em Nanoconfinamento**

Brasil

2017, Julho

Cristina Gavazzoni

**Estrutura e Mobilidade de Água Confinada em  
Nanotubos de Fosfato de Alumínio e de Líquidos  
Anômalos em Nanoconfinamento**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcia Cristina Barbosa e Prof. Dr. Paulo Netz, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação

Orientador: Marcia C. Barbosa

Coorientador: Paulo A. Netz

Brasil

2017, Julho

# Resumo

A água é fundamental para a existência e sustentabilidade da vida. Consequentemente o seu comportamento isolado ou em contato com solventes tem sido amplamente estudado. Apesar disto, ainda existem propriedades da água que são pouco compreendidas. Recentemente em experimentos e simulações com água confinada novas anomalias e comportamentos surpreendentes foram encontrados.

Água confinada tem importância para física, química, geologia, biologia, etc e tem relevância em aplicações tecnológicas como em processos de catálise, separação de fases, fabricação de nanomateriais etc. Portanto, entender o comportamento da água nessas condições é essencial.

O confinamento altera drasticamente as propriedades da água e essas mudanças variam dependendo do tipo de confinamento imposto ao sistema. Estudos de água confinada em sílica sugerem que a água no interior do nanotubo cristaliza a uma temperatura menor que a temperatura de congelamento do *bulk* (água não confinada) dependendo do tamanho do nanotubo, porém a água em contato com a parede permanece líquida. Em nanotubos de carbono se verificou que a água congela para pressões altas a uma temperatura menor que a temperatura do *bulk*, no entanto, água confinada entre placas de carbono ativado congela a  $T = 303\text{K}$ .

Super fluxo de água foi observado em nanotubos de carbono com diâmetro menor do que 2nm devido a formação de uma estrutura *single line*. Fluxo maior do que o esperado pelas equações da hidrodinâmica também foi observado para nanotubos hidrofílicos, no entanto esse fluxo ainda é menor do que o obtido para nanotubos de carbono.

Nanotubos de  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  são nanotubos facilmente preparados de forma altamente cristalina. Eles apresentam regiões hidrofílica e hidrofóbicas o que pode auxiliar no fluxo de moléculas de água no seu interior fazendo desses nanotubos bons candidatos para aplicações em tratamentos de água. No entanto, o comportamento da água no interior desses nanotubos não é bem compreendido.

Nesse trabalho analisamos propriedades estruturais e dinâmicas de água confinada em  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  para vários valores de temperatura e ocupação do nanotubo. Concluímos que a estrutura da água é controlada pela heterogeneidade do nanotubo com moléculas de água da camada de contato preferencialmente localizadas próximas aos oxigênios do  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  consequentemente, para baixas densidades, a água forma uma estrutura helicoidal do tipo *single line*.

Além disso, estudamos um sistema de dímeros Janus confinados entre placas lisas com o objetivo de estudar os efeitos do confinamento para o modelo proposto. Identificamos a formação de diversas estruturas *self-assembled* incluindo uma estrutura que apresenta regime superdifusivo.

# Abstract

Water is fundamental to the existence and sustainability of life. Consequently its behavior, isolated or in contact with solvents, has been widely studied. Nevertheless, there are still water properties that are poorly understood. Recently in experiments and simulations with confined water new anomalies and amazing behaviors were found.

Confined water is important for physics, chemistry, geology, biology, etc. and has relevant applications in technological processes as in catalysis, phase separation, manufacturing of nanomaterials, therefore, understanding the behavior of water in these conditions is very important.

Confinement changes drastically the properties of the water and these changes depend on the type of confinement. Studies on water confined on silica nanotubes suggest that the water in the inner region of the pores crystallizes at a temperature below the freezing temperature of the *bulk* water (non-confined water) depending on the size of the nanotube, but the water in contact with the wall remains liquid. On carbon nanotubes, was found that the water freezes at high pressures and at a temperature below the freezing temperature of the *bulk*, on the other hand, water confined inside activated carbon wall freezes at  $T = 303\text{K}$ .

Superflow was observed in carbon nanotubes with diameter lower than 2 nm due to the formation of a single line structure. Flow in hydrophilic nanotubes is larger than the expected from hydrodynamic equations but is much smaller than for the case of carbon nanotube.

AlPO<sub>4</sub>-54 nanotubes are easily prepared in monodisperse crystalline structures. They have both hydrophobic and hydrophilic groups which may help the flux of water molecules inside the nanotube making these nanotubes great candidates for water treatment applications. However, the behavior of water confined inside AlPO<sub>4</sub>-54 nanotubes is not well understood.

In this work, the structural and dynamical properties of the confined water in AlPO<sub>4</sub>-54 nanotubes are analyzed for various temperatures and water loadings. We find that the water structure is controlled by the heterogeneity of the nanopore surface with the water molecules located preferentially next to the surface of oxygens of the AlPO<sub>4</sub>-54 consequently, at very low densities, water forms helicoidal structures in string-like arrangements.

In addition, we studied a Janus dumbbells system confined between smooth plates in order to study the effects of confinement on the proposed model. We have identified the formation

of several self-assembled structures including a structure which has a superdiffusive regime.

.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Propriedades da Água <i>bulk</i></b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Água Confinada</b>	<b>6</b>
<b>1.3</b>	<b>Fosfato de Alumínio</b>	<b>8</b>
<b>1.4</b>	<b>Dímeros Janus</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>MODELOS E TÉCNICAS COMPUTACIONAIS</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Dinâmica Molecular</b>	<b>11</b>
2.1.1	Condições Periódicas de Contorno	14
2.1.2	Termostatos de Berendsen e Nosé-Hoover	14
2.1.3	Algoritmo SHAKE e LINCS	15
<b>2.2</b>	<b>Água Confinada em Nanotubos de <math>\text{AlPO}_4\text{-54}</math></b>	<b>18</b>
2.2.1	Pacote GROMACS	18
2.2.2	Modelo para a Água	19
2.2.3	Modelo para o Fosfato de Alumínio	20
2.2.4	Detalhes das Simulações e Análise dos Resultados	20
<b>2.3</b>	<b>Dímeros Janus Confinados entre Placas Lisas</b>	<b>23</b>
2.3.1	Modelo	23
2.3.2	Detalhes da Simulação e Análise dos Resultados	23
<b>2.4</b>	<b>Resumo do Capítulo</b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>ÁGUA CONFINADA EM NANOTUBOS DE <math>\text{AlPO}_4\text{-54}</math></b>	<b>26</b>
<b>3.1</b>	<b>Resultados</b>	<b>26</b>
3.1.1	Estrutura	26
3.1.2	Dinâmica	31
<b>3.2</b>	<b>Conclusão</b>	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>Resumo do Capítulo</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>DÍMEROS JANUS CONFINADOS ENTRE PLACAS LISAS.</b>	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Resultados</b>	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Conclusão</b>	<b>41</b>
<b>4.3</b>	<b>Resumo do Capítulo</b>	<b>42</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>43</b>

	<b>ANEXOS</b>	<b>52</b>
	<b>ANEXO A – COMANDOS DO PACOTE GROMACS</b>	<b>53</b>
A.1	genbox	53
A.2	g_energy	53
A.3	g_msd	53
A.4	make_ndx	54
A.5	trjconv	54
	<b>ANEXO B – DADOS EXTRAS</b>	<b>55</b>
B.1	Colormaps $\theta - z$	55
B.2	Função de autocorrelação rotacional	57

# 1 Introdução

De todas as substâncias conhecidas a água talvez seja a mais simples, no entanto é também uma das mais extraordinárias. Ela é responsável por manter nossa temperatura corporal, atua como protagonista em processos biológicos, tais como a funcionalidade enzimática de proteínas e transições dinâmicas de biomoléculas como o DNA(1, 2, 3), e é amplamente utilizada na indústria seja como catalisador ou como ingrediente na produção, etc. A água não é apenas responsável pela vida como a conhecemos mas também, segundo um estudo recente, ela teve papel fundamental no surgimento da vida na terra(4).

Sua extrema importância fez dela a substância mais estudada na terra entretanto, a física por trás do seu comportamento ainda é pouco compreendida mesmo entre cientistas dedicados a estudá-la diariamente.

## 1.1 Propriedades da Água *bulk*

A molécula de água é formada por dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio através de uma ligação covalente formando um ângulo de aproximadamente  $104,5^\circ$  (Fig. 1). Com um diâmetro molecular de  $2,75\text{\AA}$  ela é uma das menores moléculas que conhecemos (5).

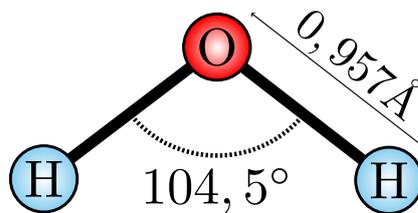


Figura 1 – Representação da molécula de água.

Duas moléculas podem de se manter unidas através de uma ligação de hidrogênio, para tanto é necessário que as moléculas estejam devidamente afastadas e orientadas. A distância necessária entre o hidrogênio de uma molécula e o oxigênio da outra para a formação deste tipo de ligação é de aproximadamente  $1,88\text{\AA}$  e o ângulo  $O-H \cdots O$  deve ser aproximadamente  $162^\circ$  (Fig.2). Esses valores podem mudar dependendo da temperatura e da pressão imposta ao sistema.

Uma ligação de hidrogênio ocorre quando um átomo de hidrogênio é atraído fortemente por dois átomos ao invés de um e, portanto, pode ser vista como uma espécie de ligação entre os dois. Tipicamente observamos a formação dessas ligações quando um

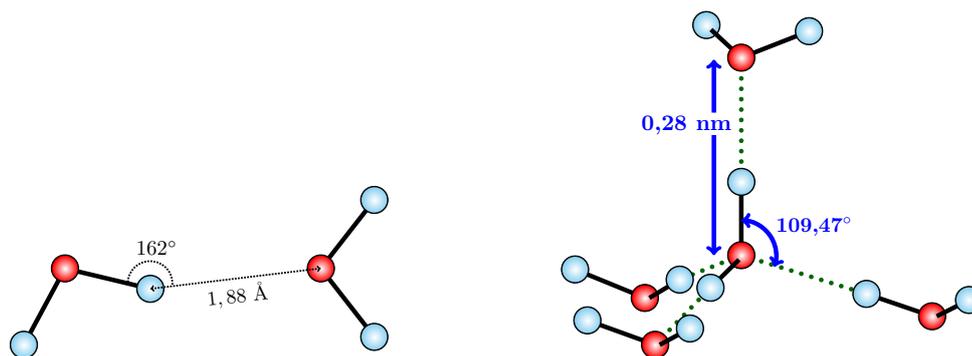


Figura 2 – Imagem ilustrativa das ligações de hidrogênio entre duas moléculas de água (esquerda) e do arranjo tetraédrico (direita).

átomo de hidrogênio parcialmente carregado positivamente se encontra entre dois átomos de oxigênio ou nitrogênio parcialmente carregados negativamente.

Na água, um átomo de hidrogênio é ligado covalentemente com um átomo de oxigênio com energia 492.2145kJ/mol(6) e tem uma atração adicional com um oxigênio vizinho maior do que interações de van der Waals (aproximadamente 23.3 kJ/mol(7)). Por ser direcional, essa atração limita o número de moléculas vizinhas que a água pode ter para aproximadamente quatro.

O processo de formação, ou não, de ligações de hidrogênio envolve um conflito energético. Por um lado temos as interações entre moléculas por ligações de hidrogênio anisotrópicas, que tem entalpia mais negativa e baixa entropia, e por outro temos interações isotrópicas de van der Waals, que tem maior entalpia e entropia(8). Em temperatura ambiente prevalessem as ligações de hidrogênio com a maioria das moléculas formando pelo menos duas ligações e algumas formando quatro num arranjo aproximadamente tetraédrico(9, 10) (Fig.2). Apesar disso, nessas condições ainda há moléculas de água que não formam ligações de hidrogênio com suas vizinhas.

Quando uma molécula de água forma um ligação de hidrogênio com uma molécula vizinha a reorganização eletrônica muda a capacidade dessa molécula formar outra ligação. Quando uma molécula de água “recebe” um hidrogênio ela é encorajada a “doar” um e desencorajada a “receber” outro hidrogênio (11). Assim podemos dizer que a formação de uma ligação de hidrogênio tem um caráter cooperativo e um não cooperativo.

O caráter cooperativo faz com que as moléculas de água tendam a formar *clusters* onde as moléculas formam todas as ligações de hidrogênio (duas doadoras e duas receptoras). No entanto romper uma ligação enfraquece as outras graças ao caráter não cooperativo.

As ligações de hidrogênio da água se reorganizam apenas quando temos uma outra molécula próxima que possa aceitar uma ligação. Uma molécula de água que esteja disponível para formar ligações de hidrogênio pode se aproximar de outra que possua

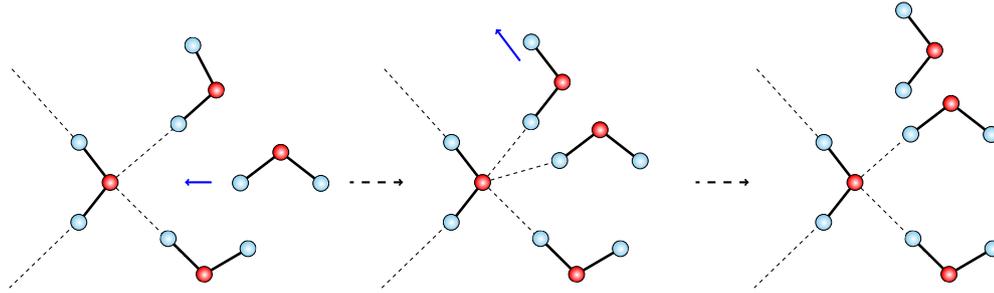


Figura 3 – Imagem ilustrativa da formação de ligações bifurcadas. As estruturas são em 3d, porém foram representadas no plano para melhor compreensão.

quatro ligações e formar uma ligação bifurcada. Esse tipo de interação enfraquece a ligação de hidrogênio original podendo resultar num rompimento da ligação e numa substituição de moléculas (Fig. 3). Esse processo resulta na diminuição do tempo de vida das ligações de hidrogênio e na diminuição média da sua força de interação. Em temperaturas e densidades mais baixas esse tipo de interação não acontece e com isso temos ligações de hidrogênios mais fortes e duradoras favorecendo agrupamentos tetraédricos maiores e a formação de estruturas sólidas.

Graças a formação de ligações de hidrogênio e ao seu caráter a água apresenta um diagrama de fases muito rico que pode ser visto na figura 4. As linhas azuis e pretas são linhas de transição de fases. Os pontos amarelos são pontos triplos e os pontos vermelhos são os pontos críticos sendo um o ponto crítico líquido-gás (em  $T = 647.096K$  e  $P = 22.064MPa$ ) e o outro (em  $T \sim 182K$  e  $P \sim 195MPa$ ) o teórico ponto crítico líquido-líquido. Em azul temos as diferentes estruturas sólidas da água. Todas que dividem uma separação de fases com a água líquida apresentam ligações de hidrogênio desordenadas, enquanto que as de mais baixa temperatura apresentam ligações ordenadas.

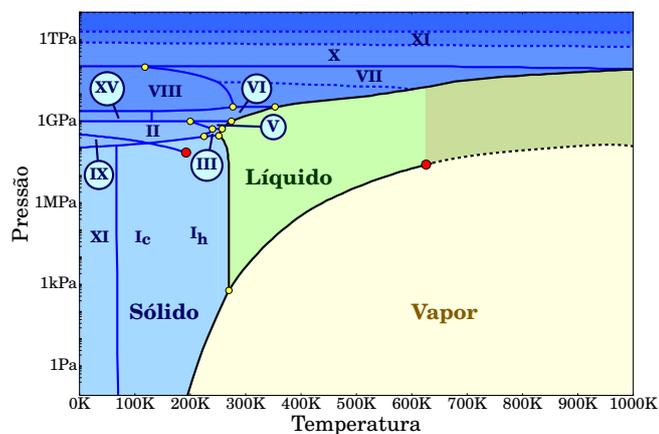


Figura 4 – Diagrama de fases da água.

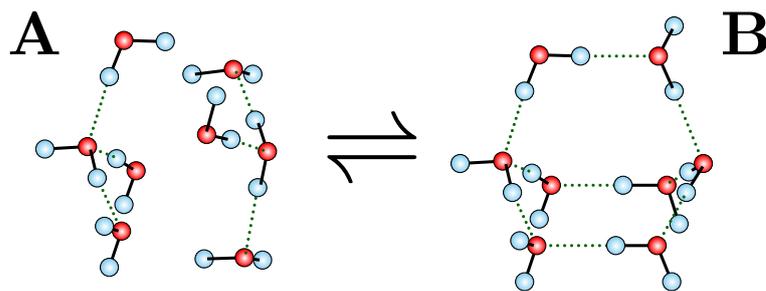


Figura 5 – Imagem ilustrativa da interação entre tetrâmeros de água.

Um tetrâmero de água, por sua vez, pode formar ligações de hidrogênio com outro tetrâmero ou ter somente interação de van de Waals. Tetrâmeros interagindo por van de Waals (figura 5(A)) podem ficar mais próximos formando uma estrutura mais densa e fechada. Por outro lado, quando dois tetrâmeros interagem por formação de ligação de hidrogênio, o caráter direcional desse tipo de ligação leva a uma estrutura mais aberta e menos densa (figura 5(B)). A competição entre esses dois tipos de estrutura é essencial para compreendermos vários dos comportamentos anômalos que a água apresenta (12, 13, 14).

Atualmente, já são listados mais de 70 comportamentos anômalos da água(5). O mais conhecido desses comportamentos certamente é a anomalia na densidade. Em líquidos normais conforme diminuimos a temperatura observamos um aumento na densidade. Na água com a diminuição da temperatura a densidade da água líquida aumenta até aproximadamente 4°C, onde se observa um máximo na densidade, e depois passa a decrescer com a diminuição da temperatura (figura 6). Esse anomalia acontece por que conforme diminuimos a temperatura do sistema favorecemos a formação de ligações de hidrogênio e o surgimento da estrutura mais aberta mostrada na figura 5(B).

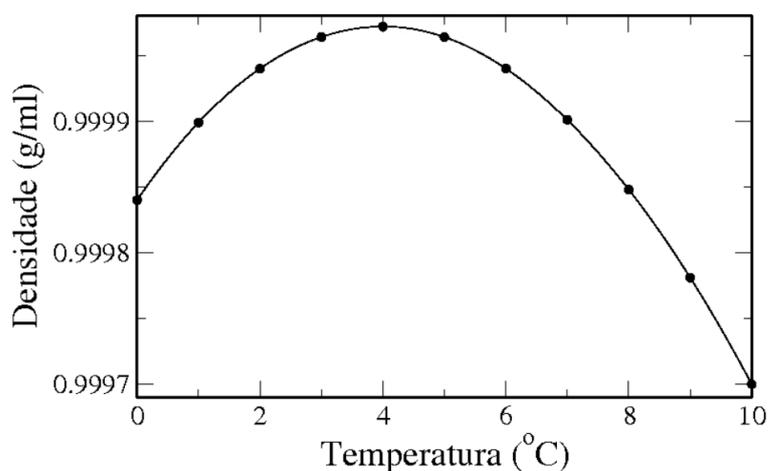


Figura 6 – Densidade da água líquida em função da temperatura.

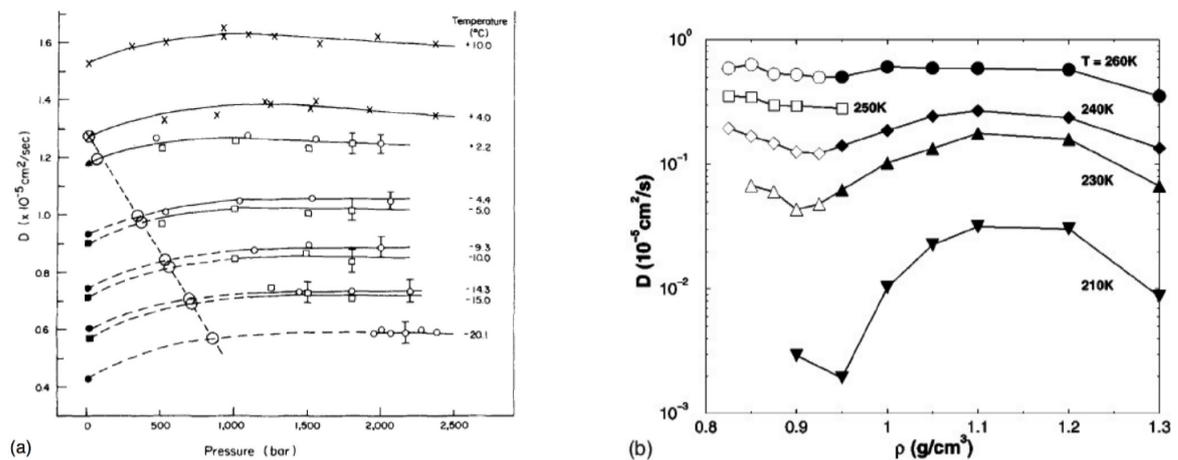


Figura 7 – Anomalia do coeficiente de difusão translacional experimental(a) e em simulação(b). A figura (a) foi retirada de ref. (22) e a (b) da ref. (23)

A anomalia na densidade não é exclusiva da água, diversos materiais apresentam comportamento semelhante. Por exemplo, foram encontradas experimentalmente anomalias na densidade em  $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ (15) e em simulações para sílica (16, 17, 18, 19, 20), silício (21) e  $\text{BeF}_2$  (17).

Um outro comportamento anômalo da água é o do coeficiente de difusão translacional em função da pressão. Espera-se que, com o aumento da pressão, o coeficiente de difusão translacional diminua. Na água observou-se experimentalmente que, em uma determinada região, o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da pressão até atingir um máximo(22) (Figura 7(a)). Em simulações de computador além do máximo na difusão também se observa um mínimo(23)(Figura 7(b)).

Esse comportamento acontece, porque, com o aumento da pressão, aumentam o número médio de vizinhos que uma molécula de água pode ter de 4 para 5 ou 6 e, portanto, aumenta o número de ligações bifurcadas. A troca constante de ligações entre as moléculas de água acabam por facilitar o deslocamento translacional.

Podemos afirmar então que o comportamento da água está intimamente ligado com a sua capacidade de formar ligações de hidrogênio. Essa afirmação também é verdadeira para água dentro de espaços confinantes, porém, nessas condições, outros fatores também influenciam na estruturação e nas propriedades físicas do sistema. A interação com a superfície confinante pode ser determinante para formação de ligações de hidrogênio bem como a geometria do material confinante e o grau de confinamento e portanto, mudanças no tipo de confinamento podem levar a mudanças substanciais nas propriedades do sistema.

Material	Superfície	Formato	Tamanho(nm)
A. Materiais Cristalinos			
Silicatos de Alumínio	O,Al,Si	Cilindro, gaiola	0,3-1,0
Fosfato de Alumínio	O,Al,P	Cilindro	0,8-1,3
MCM-41	O,Al,Si	Cilindro	1,5-10
Nanotubo de Carbono	C	Cilindro	2-10
B. Materiais Amorfos			
Vidro Poroso	O, Si	Cilindro	$4-1 \times 10^4$
Sílica	O,Si, etc	Cilindro	1-

Tabela 1 – Materiais confinantes. Dados retirados da ref. (34)

## 1.2 Água Confinada

Nos últimos anos tem crescido o número de estudos relacionados a fluidos confinados, mais especificamente a água. Esse crescente interesse é devido a diversos fatores desde aplicações tecnológicas como peneiras para tratamento de água(24, 25), liberação controlada de fármaco(26, 27), separação de fases e catálise(28), fabricação de nanomateriais(29), etc até a procura pelo teórico segundo ponto crítico da água(30).

As interações com a parede confinante, a competição entre interações fluido-parede e fluido-fluido e o número reduzido de vizinhos podem alterar drasticamente a estrutura e a dinâmica do fluido. Sendo assim, conhecer o material confinante, sua estrutura e como ele interage com o fluido é essencial para o estudo de sistemas confinados.

Podemos dividir materiais confinantes entre cristalinos e não cristalinos, ou amorfos. Materiais cristalinos podem ter sua estrutura facilmente determinada usando técnicas como raios-X ou difração de nêutrons e simulações *ab initio*. Alguns exemplos desse tipo de materiais são os silicatos de alumínio, fosfatos de alumínio, nanotubos de carbono e MCM-41. Os silicatos de alumínio e fosfato de alumínio podem ser preparados de forma altamente cristalina com facilidade(31). Por outro lado nanotubos de carbono e MCM-41 são difíceis de se preparar em um estado completamente uniforme(32, 33). Os materiais confinantes amorfos são mais difíceis de serem caracterizados o que pode dificultar muito a compreensão do comportamento do fluido confinado. Sílica e vidros porosos são alguns exemplos desse tipo de material. Outras informações sobre esses materiais podem ser vistas na tabela 1.

Água confinada em nanoescala apresenta uma série de comportamentos que não são observados em água não confinada, ou água *bulk* e esses comportamentos podem variar dependendo do material confinante. A formação de camadas de água foi reportada para vários tipos de confinamento diferentes(35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42), em alguns

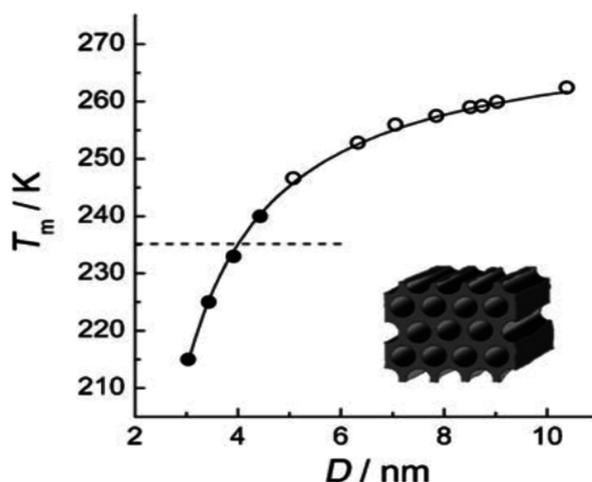


Figura 8 – Efeitos do diâmetro do poro de sílica sobre a temperatura de fusão da água confinada. Os círculos brancos são para SBA-15 e os pretos para MCM-41, a linha pontilhada representa a temperatura de nucleação espontânea da água *bulk*. Figura retirada da ref.(51).

casos se observa transições vinculadas a mudança no número de camadas quando se varia o grau de confinamento do sistema(35, 36, 37, 38) e fases estruturadas na camada de contato(43, 44, 45).

A temperatura de congelamento da água também pode ser alterada quando confinada em nanoescala. Estudos com nanoporos hidrofóbicos mostraram que a água confinada em altas pressões congela a uma temperatura menor que a temperatura de congelamento da água *bulk*(38, 46, 35, 47). Essa cristalização é consistente com o trabalho de Koga *et. al.* que observou a formação de nanotubos de gelo dentro de nanotubos de carbono(48). Por outro lado, estudos experimentais com raios-X de água confinada entre paredes de carbono ativado mostraram que a água congela a uma temperatura  $T = 303\text{K}$ (49, 50).

Em nanotubos de sílica foi observado que a temperatura de congelamento da água diminui com a diminuição do poro. Água confinada em nanotubos de raio maior que  $r \approx 50$  nm apresenta, essencialmente, a mesma temperatura de fusão que a água *bulk*(51) (Fig. 8) e água confinada em nanotubos com raio menor ou igual a 1 nm não apresentam transição de primeira ordem sólido-líquido (52).

Além disso, dois comportamentos distintos foram observados em água confinada em nanotubos de sílica. A água que ocupa a região mais interna do poro, também chamada de água livre, congela a uma temperatura menor que a da água *bulk* enquanto que a água que está em contato com a parede confinante, ou água ligada, permanece líquida(46, 53, 54, 55). Alguns estudos sugerem que a água livre, quando congela, forma o metaestável gelo cúbico ao invés do gelo hexagonal observado na água *bulk* (56, 57, 58, 54, 59) mas Baker *et. al.* mostrou que o tipo de gelo formado no interior do nanotubo depende das condições e da

natureza do material(60).

Quanto à dinâmica, recentemente se mostrou que água confinada em nanoescala pode fluir mais do que o esperado pelas equações da hidrodinâmica(61, 62, 63, 64). Esse super fluxo é observado principalmente em nanotubos hidrofóbicos, como os nanotubos de carbono, com diâmetros menores do que 2 nm(64, 65). A formação de uma estrutura *single line* dentro dos nanotubos é apontada como a razão para tal comportamento (61, 24, 25, 44, 45).

Alguns materiais hidrofílicos foram estudados no intuito de se estudar super fluxo nesse tipo de confinamento, no entanto, o fluxo observado é menor do que o obtido para nanotubos de carbono(66). Uma alternativa seria estudar nanotubos hidrofílicos que apresentem algumas regiões hidrofóbicas. O  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  é um bom candidato pois, além de apresentar tais características, pode ser preparado com um diâmetro controlado de forma altamente cristalina.

### 1.3 Fosfato de Alumínio

Fosfatos de alumínio,  $\text{AlPO}_4\text{-}n$ , são a primeira matriz de peneiras moleculares sintetizadas sem a presença de silício (67). Eles tem estrutura periódica, com poros com diâmetro da ordem de nanômetros, permanecem cristalinos para altíssimas temperaturas e podem ser produzidos de forma altamente cristalina(68). Uma das grandes vantagens desse material é que sua manufatura com diâmetro do poro controlado é mais simples do que a manufatura de nanotubos de carbono, sílica e molibdênio.

Dentre todos os fosfatos o  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  é o que apresenta maior poro, aproximadamente  $\approx 1.3\text{nm}$ . O  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  apresenta um canal unidirecional paralelo ao eixo  $z$  formado por 18 tetrâmeros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{PO}_4$ (69, 70).

Por causa de suas propriedades e do tamanho do diâmetro do nanotubo o  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  é um ótimo candidato para ser usado em processos de dessalinização e purificação de água no entanto, pouco se sabe sobre o comportamento de água confinada dentre desse tipo de nanotubo.

Uma questão importante a ser analisada neste sistema é se o confinamento afeta a temperatura de congelamento da água e se o congelamento é uniforme. Estudos experimentais mostraram que a água confinada dentro de nanotubos de  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  não congela. As moléculas de água da camada de contato tem certa ordem orientacional mas estrutura desordenada e as moléculas centrais estão em um estado vítreo(71, 69). No entanto, esta análise é baseada apenas na estrutura das moléculas de água e não em um estudo de mobilidade.

A mobilidade da água é outra propriedade importante a ser questionada. Anomalia

na densidade, ou um aumento no coeficiente de difusão com o aumento da densidade, tem sido estudada em diferentes tipos de confinamento (72, 73, 74). No caso de água confinada em nanotubos de  $\text{AlPO}_4$ -54 não há estudos mostrando, ou não, a existência desse tipo de anomalia.

Finalmente, é de extrema importância compreendermos como a água se organiza dentro do nanotubo. Em um trabalho experimental realizado por Alabarse *et. al.*(71) mostrou-se que a água se organiza em camadas no entanto, como essas camadas estão estruturadas e como a estrutura do nanotubo afeta a organização da água confinada não é explorado. Portanto, nosso objetivo nesse trabalho é estudar a água confinada dentro de  $\text{AlPO}_4$ -54 quanto à sua estrutura e dinâmica.

## 1.4 Dímeros Janus

Partículas Janus são definidas como partículas cuja superfície possui duas ou mais propriedades físicas ou químicas distintas. Elas podem ser de diferentes formas tais como discos, esferas, dímeros e podem se organizar em diferentes estruturas(75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82). Graças a sua versatilidade, partículas Janus tem aplicações promissoras em medicina, cristais fotônicos, materiais *self-healing*, etc (83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91). Particularmente dímeros Janus (92, 93, 94, 95) são nanopartículas formadas por dois monômeros ligados onde cada monômero possui diferentes propriedades e funcionalidades.

Estudos recentes reportaram a fabricação de partículas dimérica de prata e silício (Ag-Si)(93) e sílica e poliestireno( $\text{SiO}_2$ -PS)(96). Tanto a sílica quanto o silício são materiais que apresentam anomalia na difusão(97, 98) portanto, esses dímeros podem ser modelados por um monômero anômalo e um monômero não anômalo.

Pensando nisso, Bordin *et. al.*(99) propuseram um modelo de dímeros Janus onde um monômero interage por um potencial de Lennard-Jones que não apresenta anomalias tipo água e outro monômero interage através de um potencial de duas escalas que apresenta anomalias do tipo água (100, 101, 102, 103, 104). Esse modelo apresenta a formação de diferentes estruturas tais como agregados tetraédricos, esféricos e hexagonais e micelas alongadas e anomalia na difusão.

Em estudos com partículas Janus é comum a utilização do confinamento para tentar controlar as estruturas *self-assembled*(105, 106, 107). No entanto, o confinamento pode alterar drasticamente as propriedades do sistema. Tendo isso em mente propomos um modelo onde confinamos os dímeros Janus propostos por Bordin *et. al.* com a finalidade de entender quais os efeitos do confinamento na formação de estruturas *self-assembled* e na anomalia na difusão.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: No capítulo dois discutimos

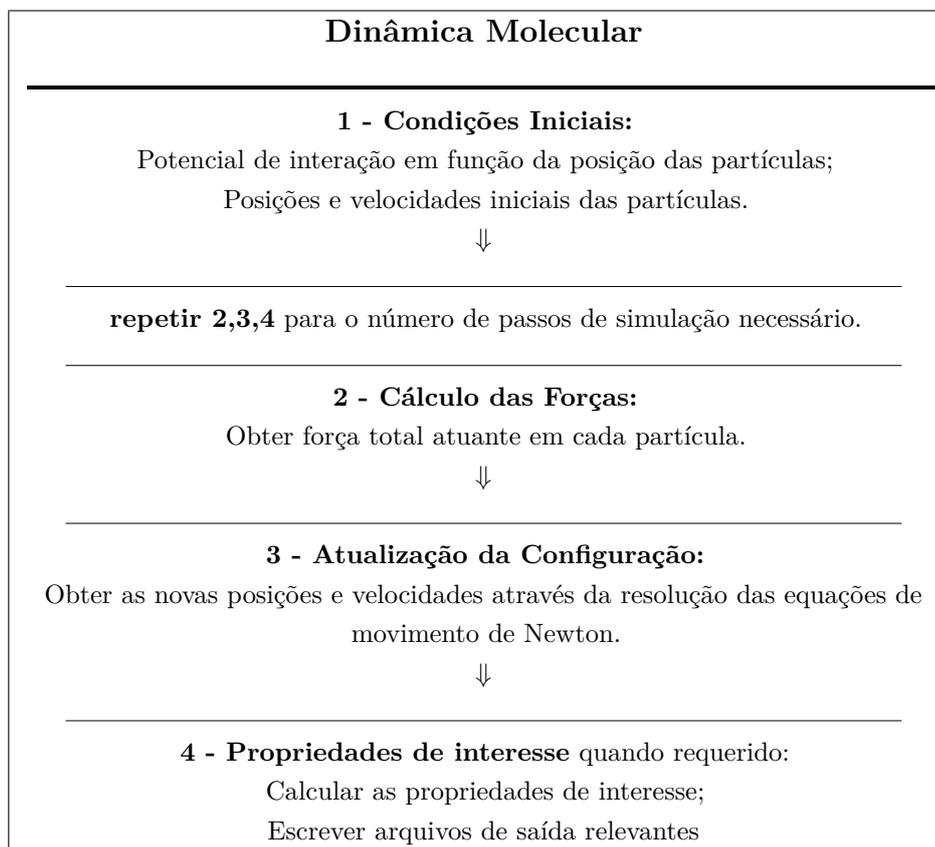
a técnica de dinâmica molecular e os algoritmos computacionais utilizados, os modelos e técnicas de análise de resultados para o estudo de água confinada em nanotubos de  $\text{AlPO}_4$ -54 e o modelo e técnicas de análise de resultados para o estudo de dímeros Janus confinados entre placas lisas. No capítulo 3 discutimos os resultados e apresentamos nossas conclusões do estudo de água confinada em nanotubos de  $\text{AlPO}_4$ -54 e, por fim, no capítulo 4 discutimos os resultados e conclusões do estudo de dímeros Janus confinados entre placas lisas.

## 2 Modelos e Técnicas Computacionais

Nesse capítulo discutiremos as técnicas computacionais utilizadas nesse trabalho. Iniciamos com uma discussão sobre a técnica de simulação de dinâmica molecular, apresentamos o pacote GROMACS utilizado nesse trabalho. Em seguida, discutimos o modelo de água e o modelo para a matriz de fosfato de alumínio e, por último, apresentamos detalhes da simulação e os métodos empregados na análise dos resultados.

### 2.1 Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular é uma importante técnica de simulação computacional proposta originalmente por Alder e Wainwright em 1959(108) que propicia o estudo do comportamento de um sistema de partículas em função do tempo. Essa técnica tem como princípio a obtenção das trajetórias das partículas a partir da integração das equações de movimento dado que o potencial de interação entre partículas é conhecido. Propriedades macroscópicas, tais como temperatura e pressão, podem ser obtidas posteriormente utilizando-se da mecânica estatística. O quadro abaixo apresenta um esquema de um típico programa de dinâmica molecular:



O potencial que descreve as interações entre partículas pode ser mais simples ou mais complexo dependendo do sistema e das propriedades de interesse do estudo. Um conjunto completo de potenciais de interação é usualmente chamado de campo de força. De forma geral, um campo de força pode ser descrito por:

$$V(r) = \sum V_l + \sum V_\theta + \sum V_\phi + \sum V_{vdW} + \sum V_e \quad (2.1)$$

onde  $V_l$  representa a energia de estiramento das ligações em relação ao equilíbrio,  $V_\theta$  a energia de deformação do ângulo de ligação em relação ao equilíbrio,  $V_\phi$  a energia devido a torção em torno de uma ligação,  $V_{vdW}$  as interações de van der Waals e  $V_e$  as energias de atração e repulsão eletrostáticas.

Os três primeiros termos da equação 2.1 formam o conjunto de interação entre átomos ligados. Tipicamente, os movimentos de partículas causados por tais interações são muito rápidos e realizar uma simulação que capte tais movimentos pode ser muito custoso computacionalmente visto que o passo de simulação utilizado deve ser menor que o tempo necessário para as partículas realizarem tais movimentos(109). Uma alternativa muito utilizada é manter as ligações fixas através de algoritmos tipo SHAKE(110) e LINCS(111), o que pode reduzir o tempo de simulação drasticamente(112).

As interações entre moléculas não ligadas são descritas pelo termo de van der Waals,  $V_{vdW}$ , e o termo eletrostático,  $V_e$ . O termo de van der Waals é normalmente descrito através do potencial de Lennard-Jones:

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.2)$$

onde  $\varepsilon_{ij}$  é a profundidade do poço atrativo,  $\sigma_{ij}$  a distância da parede repulsiva e  $r_{ij}$  é a distância entre a partícula  $i$  e a partícula  $j$ . O primeiro termo da equação 2.2 é devido a repulsão entre partículas por conta da sobreposição das nuvens eletrônicas e o segundo termo dá conta das forças atrativas entre duas partículas. Os termos cruzados da equação 2.2 são determinados através do seguinte conjunto de regras:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.4)$$

Outra forma de descrever o termo de van der Waals é através do potencial de Buckingham que apresenta um termo de repulsão mais flexível e mais realístico porém é

mais custoso computacionalmente. O potencial de Buckingham é dado por:

$$V_{Bh}(r_{ij}) = A_{ij}e^{-B_{ij}r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (2.5)$$

onde  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  e  $C_{ij}$  são constantes e  $r_{ij}$  é a distância entre a partícula  $i$  e a partícula  $j$ . O termo eletrostático é descrito pelo potencial de Coulomb:

$$V_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \quad (2.6)$$

onde  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas das partículas,  $r_{ij}$  a distância entre as partículas  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo e  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa ao meio. Os parâmetros necessários para descrever os potenciais de interação são obtidos através de simulações *ab initio* e de comparação com resultados de experimentos. Dado a sua natureza, um conjunto de parâmetros pode descrever com precisão o comportamento de um sistema em um estado e falhar em descrever o mesmo sistema em outro, portanto a escolha desses parâmetros deve ser feita de forma cuidadosa tendo em mente os objetivos do estudo e os limites do modelo escolhido.

Além do potencial de interação, as posições e velocidades iniciais também devem ser conhecidas. As posições das partículas podem ser obtidas de experimentos ou pode-se gerar uma configuração inicial aleatória ou ordenada dependendo do sistema e dos objetivos do estudo. As velocidades iniciais devem respeitar a distribuição de Maxwell-Boltzmann a uma determinada temperatura  $T$ :

$$p(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi kT}} \exp\left(\frac{-m_i v_i^2}{2kT}\right). \quad (2.7)$$

Conhecida a função que descreve a interação entre as partículas do sistema, é possível obter a força que atua sobre cada partícula do sistema

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.8)$$

e, conseqüentemente, obter as novas posições e velocidades de cada partícula através da resolução das equações de movimento de Newton

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (2.9)$$

ou,

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i; \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}. \quad (2.10)$$

### 2.1.1 Condições Periódicas de Contorno

Com o avanço das técnicas computacionais conseguimos simular sistemas contendo cada vez mais partículas, no entanto estamos longe de simular sistemas no limite termodinâmico. Para contornar tal situação e para minimizar efeitos de borda utilizamos condições periódicas de contorno.

De grosso modo essa técnica consiste em replicar o sistema nas direções desejadas criando uma rede infinita de cópias, não havendo partículas ou paredes na superfície. Assim, quando uma partícula cruza a fronteira de uma cópia ela volta a entrar nessa mesma cópia do lado oposto e com a mesma velocidade. Uma ilustração esquemática pode ser vista na figura 9.

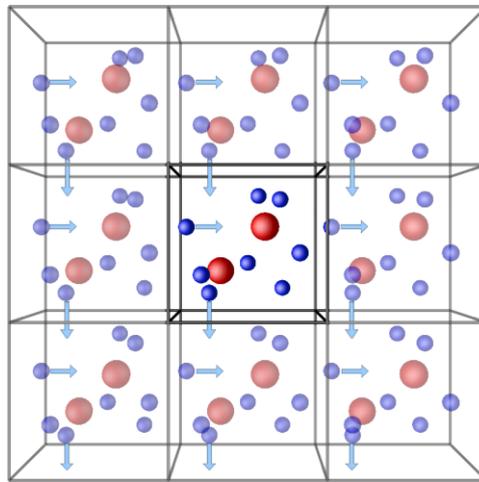


Figura 9 – Ilustração esquemática da técnica de condições periódicas de contorno.

Essa técnica elimina efeitos indesejados relacionados ao tamanho finito do sistema porém introduz efeitos de periodicidade. Em sólidos tais efeitos são irrelevantes devido ao arranjo periódico do cristal. No entanto, ao simular sistemas não periódicos, tais como líquidos, essa técnica introduz erros. Esses erros podem ser avaliados mudando-se o tamanho do sistema e espera-se que sejam menores do que os erros gerados devido a efeitos de borda.

### 2.1.2 Termostatos de Berendsen e Nosé-Hoover

Em simulações de sistemas físicos é comum a necessidade de se controlar a temperatura do sistema estudado. Para tanto, diversas técnicas foram desenvolvidas tais como o termostato de Berendsen(113) e o termostato de Nosé-Hoover(114, 115). O algoritmo proposto por Berendsen simula um acoplamento fraco com um banho térmico de temperatura  $T_0$ , é extremamente eficiente em relaxar o sistema para a temperatura desejada e tem a vantagem de que a força do acoplamento pode ser variada dependendo dos requerimentos do usuário. Sua desvantagem está no fato de não gerar um ensemble canônico correto

por suprimir as flutuações na energia cinética. Porém, como o erro gerado por causa dessa supressão escala com  $1/N$ , para sistemas suficientemente grandes a maioria das propriedades não são afetadas de forma significativa.

O efeito do termostato de Berendsen é que o desvio da temperatura do sistema em relação a temperatura desejada  $T_0$  é corrigido de forma lenta através da expressão

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}, \quad (2.11)$$

onde  $T_0$  é a temperatura desejada,  $T$  é a temperatura instantânea do sistema e  $\tau$  é o parâmetro de acoplamento que determina quão fortemente o sistema está acoplado com o banho térmico. Na prática esse algoritmo consiste em escalar as velocidade das partículas do sistema a cada passo por um fator  $\lambda$  dado por

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

onde  $\delta t$  é o passo de simulação.

O termostato de Nosé-Hoover, proposto por Nosé(114) e mais tarde modificada por Hoover(115), consistem em um método estendido de controle de temperatura e, portanto, gera o ensemble canônico correto. O método consiste em introduzir no hamiltoniano do sistema um reservatório térmico e um termo de fricção. A força de fricção é proporcional ao produto da velocidade de cada partícula com o parâmetro de fricção, ou variável do banho de calor,  $\xi$ . Nessa formulação as equações de movimento que descrevem o sistema passam a ser:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \frac{p_\xi}{Q} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (2.13)$$

onde  $Q$  é chamado de parâmetro de massa e está relacionado com a força do acoplamento e  $p_\xi$  é o momento associado a  $\xi$  e está relacionado com a temperatura momentânea do sistema  $T$  e a temperatura do banho  $T_0$  através da expressão

$$\frac{dp_\xi}{dt} = (T - T_0) \quad (2.14)$$

### 2.1.3 Algoritmo SHAKE e LINCS

Tratar as interações intramoleculares explicitamente em uma simulação, permitindo que as ligações entre partículas oscilem e se distorçam, pode ser muito custoso visto que o passo de simulação escolhido deve ser pequeno o suficiente para captar tais movimentos. Uma alternativa muito utilizada é manter as ligações fixas utilizando algoritmos de *constraints*, tais como o SHAKE(110) e o LINCS(111).

O SHAKE é um método iterativo, simples e numericamente estável de se tratar *constraints*, porém, como as ligações são corrigidas uma a uma, para deslocamentos muito grandes esse algoritmo pode falhar. Outra dificuldades de se trabalhar com o SHAKE é que, por ser iterativo, é muito difícil paralelizar o algoritmo. Ele consiste em mudar um conjunto de coordenadas  $\mathbf{r}'$  sem *constraints* para um novo conjunto de coordenadas  $\mathbf{r}''$  que respeite os *constraints*.

Assumindo que as equações de movimento devam respeitar um número  $K$  de *constraints*, expressos por

$$\sigma_k(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = 0; \quad k = 1 \dots K, \quad (2.15)$$

então, as forças são definidas por

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left( V + \sum_{k=1}^K \lambda_k \sigma_k \right) \quad (2.16)$$

onde  $\lambda_k$  são multiplicadores de Lagrange que devem ser resolvidos para os *constraints* impostos ao sistema e o segundo termo representa as forças de *constraints*,  $G_i$ . Resolver os multiplicadores de Lagrange envolve resolver algumas equações de segunda ordem. Esse processo é realizado de forma iterativa pelo algoritmo SHAKE.

O LINC (Linear Constraint Solver) é um método não-iterativo, estável, paralelizável e que pode ser 3 ou 4 vezes mais rápido que o SHAKE(111). Considerando um sistema de  $N$  partículas as posições podem ser escritas através de um vetor  $\mathbf{r}(t)$  de dimensão  $3N$ . As equações de movimento são dadas por

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{F} \quad (2.17)$$

onde  $\mathbf{F}$  é um vetor de forças de dimensão  $3N$  e  $\mathbf{M}$  é uma matriz diagonal  $3N \times 3N$  que contém as massas das partículas. Consideramos que o sistema tenha  $K$  equações independentes do tempo que descrevem os *constraints*:

$$g_i(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}_{i1} - \mathbf{r}_{i2}| - d_i = 0 \quad i = 1, \dots, K \quad (2.18)$$

Os *constraints* são adicionados como um termo nulo ao potencial de interação acompanhado de um multiplicador de Lagrange  $\lambda_i$

$$-\mathbf{M} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\mathbf{V} - \lambda \cdot \mathbf{g}) \quad (2.19)$$

definindo

$$B_{hi} = \frac{\partial g_h}{\partial r_i} \quad (2.20)$$

onde  $\mathbf{B}$  é uma matriz de dimensão  $K \times 3N$  que contém a direção dos *constraints*. A equação 2.19 pode ser reescrita

$$-\mathbf{M} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \mathbf{B}^T \lambda + \mathbf{f} = 0 \quad (2.21)$$

Resolvendo essa equação para  $\lambda$  obtemos a relação entre a posição das partículas com *constraints*,  $r_{n+1}$  e sem *constraints*,  $r_{n+1}^{unc}$ :

$$r_{n+1} = (\mathbf{I} - \mathbf{T}_n \mathbf{B}_n) r_{n+1}^{unc} + \mathbf{T}_n \mathbf{d} = \quad (2.22)$$

$$r_{n+1}^{unc} - \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}_n (\mathbf{B}_n \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}_n^T)^{-1} (\mathbf{B}_n r_{n+1}^{unc} - \mathbf{d}) \quad (2.23)$$

onde  $\mathbf{T} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^T (\mathbf{B}_n \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}_n^T)^{-1}$ . Esse passo projeta a nova ligação nas direções antigas da ligação. Assim sendo, a ligação não tem o comprimento de ligação desejado. Para corrigir esse efeito da rotação da ligação  $i$ , a projeção da ligação nas direções antigas é definido por:

$$p_i = \sqrt{2d_i^2 - l_i^2} \quad (2.24)$$

onde  $l_i$  é o comprimento da ligação depois da primeira projeção. Assim, as posições corretas serão dadas por:

$$r_{n+1}^* = (\mathbf{I} - \mathbf{T}_n \mathbf{B}_n) r_{n+1} + \mathbf{T}_n \mathbf{p} \quad (2.25)$$

Em resumo, o algoritmo de LINCS consiste em:

1. Movimentar as partículas sem *constraints*;
2. Projetar a nova ligação na ligação antiga;
3. Corrigir o comprimento da ligação.

Um esquema desses processos pode ser visto na figura 10. Uma dedução mais detalhada das equações mostradas e um pseudo código para implementação do algoritmo podem ser encontrados na ref. (111).

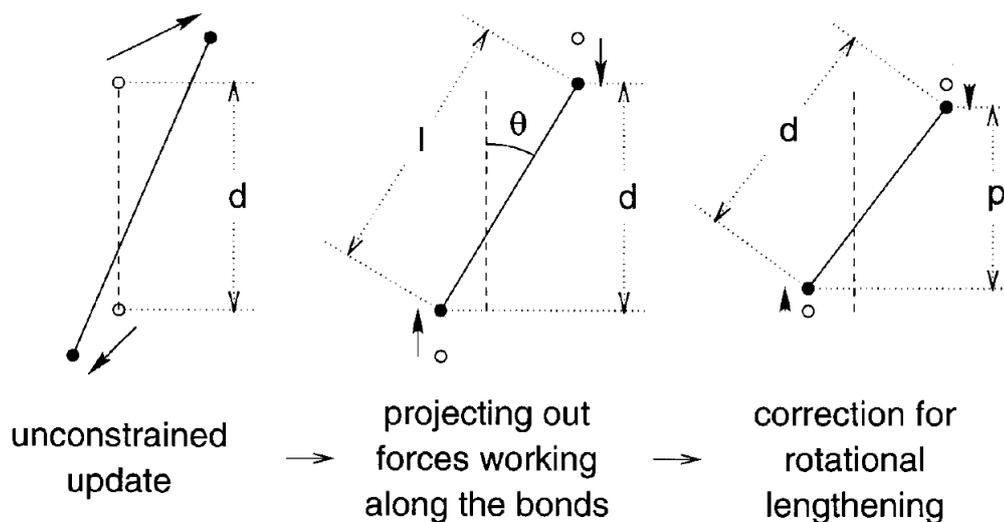


Figura 10 – As três atualizações nas posições necessárias para um passo de simulação. A linha tracejada é a ligação antiga, a linha sólida é a nova ligação.  $l = d \cos\theta$  e  $p = (2d^2 - l^2)^{1/2}$ . Figura retirada da ref. (111).

## 2.2 Água Confinada em Nanotubos de $\text{AlPO}_4$ -54

### 2.2.1 Pacote GROMACS

O GROMACS (*Groningen Machine for Chemical Simulation*)(116, 117, 118) é um pacote gratuito desenvolvido para o estudo de sistemas complexos através da dinâmica molecular e é mais comumente utilizado para simulações de sistemas biológicos tais como DNA e proteínas. Ele é o resultado de um esforço conjunto de vários desenvolvedores ao redor do mundo e atualmente seu desenvolvimento ocorre principalmente no Departamento de Biologia Celular e Molecular da Universidade de Uppsala sob o comando de David van der Spoel e no Centro de Bioinformática de Stockholm na Universidade de Stockholm sob o comando de Erik Lindahl e Berk Hess.

Esse pacote conta com campos de força pré definidos capazes de representar diversos sistemas diferentes além de várias opções para as simulações de dinâmica molecular. Podemos escolher entre diferentes termostatos, barostatos, integradores, etc, e, se necessário, podemos implementar campos de forças específicos fazendo do GROMACS um pacote bem flexível para o estudo de sistemas físicos.

Além da ferramentas de simulação, o GROMACS também conta com diversas ferramentas de análise. Podemos obter funções de autocorrelações, deslocamento médio quadrático, números de ligações de hidrogênio, etc. Informações mais detalhadas sobre algumas dessas ferramentas estão contidas no apêndice A.

## 2.2.2 Modelo para a Água

Devido à extrema importância de se estudar o comportamento da água muitos modelos foram propostos. Uma revisão recente cita 46 tipos diferentes (119). A lista conta com modelos contendo um, três, quatro e cinco sítios, modelos flexíveis ou rígidos e modelos planares ou tetraédricos.

A existência de tantas formas de se simular água mostra a nossa atual incapacidade de construir um modelo que, sozinho, consiga reproduzir todas as propriedades da água. Em um trabalho recente realizado por Vega *et. al.*, que comparou os modelos não-polarizáveis e rígidos mais populares na literatura quanto a suas concordâncias com dados experimentais(120), o TIP4P/2005 proposto por Abascal *et. al.* (121) aparece como o modelo que melhor representa a água. É importante ressaltar que, apesar da boa concordância com a maioria das propriedades testadas, ele falha drasticamente na descrição das propriedades de gás, constante dielétrica e calor específico à pressão constante.

Baseado nesta análise escolhemos utilizar neste trabalho o modelo TIP4P/2005. Como dito anteriormente, esse modelo é rígido, ou seja, não leva em consideração as interações intramoleculares, e não polarizável. Ele é composto por quatro sítios sendo um deles(O) um centro de interação Lennard-Jones e os restantes (H e M) cargas fixas ( Fig. 11). As distâncias OH e OM, o ângulo OHO e o restante dos parâmetros do potencial referentes ao modelo estão expostos na tabela 2. Neste modelo a carga negativa é inserida entre os dois hidrogênios abaixo do oxigênio (posição M) com a finalidade de modelar a polarização da ligação covalente da água. Os parâmetros do potencial para esse modelo foram obtidos através de comparações com os resultados experimentais para a anomalia da densidade da água.

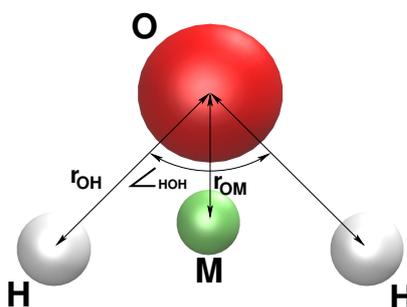


Figura 11 – Desenho esquemático para o modelo TIP4P/2005.

$r_{OH}(\text{Å})$	$r_{OM}(\text{Å})$	$\angle_{HOH}$ (deg)	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k_B$ (K)	$q_O$ (e)	$q_H$ (e)	$q_M$ (e)
0.9572	0.1546	104.52	3.1589	93.2	0	0.5564	-1.1128

Tabela 2 – Tabela dos parâmetros referentes ao modelo TIP4P/2005.

	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k_B$ (K)	$q$ (e)
Al	4.008	254.151	+1.4
P	3.695	153.497	+3.4
O	3.118	30.196	-1.2

Tabela 3 – Tabela dos parâmetros referentes a matriz de fosfato de alumínio.

### 2.2.3 Modelo para o Fosfato de Alumínio

Neste trabalho consideramos os nanotubos de fosfato de alumínio como uma estrutura fixa, ou seja, as posições das partículas que compõem os nanotubos não são atualizados durante a simulação de dinâmica molecular, e rígida onde cada átomo pode interagir com a água através de interações coulombianas e de Lennard-Jones.

Os parâmetros do potencial utilizados para descrever os nanotubos foram retirados do trabalho de Koh *et. al.* (122) e estão expostos na tabela 3. Os parâmetros cruzados  $\sigma$  e  $\varepsilon$  necessários para o cálculo da interações de Lennard-Jones com a água são determinados utilizando-se as regras de Lorentz - Berthelot mostrados nas equações 2.3 e 2.4.

A estrutura foi obtida da ref. (71). Neste trabalho Alabarse *et. al.* prepararam um cristal de  $\text{AlPO}_4$ -54 de alta qualidade e através de uma análise com difração de raio-X obtiveram dados estruturais para o cristal tais como vetores unitários, densidade e coordenadas atômicas da célula unitária.

Para formar a caixa de simulação replicamos a célula unitária três vezes na direção  $x$  e  $y$  e dez vezes ao longo da direção  $z$ . Com isso, nossa caixa de simulação conta com nove nanotubos de fosfato de alumínio, o que nos permite melhorar a estatística das propriedades da água estudadas, com  $d \approx 1.2\text{nm}$  e  $z \approx 8\text{nm}$ . Na figura 12 podemos ver as projeções em  $x - y$  e  $y - z$  da caixa de simulação e uma visão da estrutura interna de um único nanotubo.

### 2.2.4 Detalhes das Simulações e Análise dos Resultados

Devido ao tamanho e complexidade do sistema proposto escolhemos utilizar o pacote GROMACS4.6.5 (116, 117, 118) para as simulações de dinâmica molecular. O pacote também foi usado para auxiliar na obtenção da configuração inicial do sistema e para algumas análises que serão discutidas em detalhes no decorrer do texto.

Neste trabalho foram estudados sistemas com três temperaturas distintas,  $T = 173, 235$  e  $293\text{K}$ , e com diferentes níveis de ocupação do nanotubo ( $N = 50, 60, 75, 100, 120, 180, 200, 240$  e  $299$  moléculas de água por nanotubo). O fosfato de alumínio foi mantido fixo durante toda a simulação e, como não se observa experimentalmente dependência da estrutura com a temperatura para as temperaturas estudadas, a mesma estrutura do

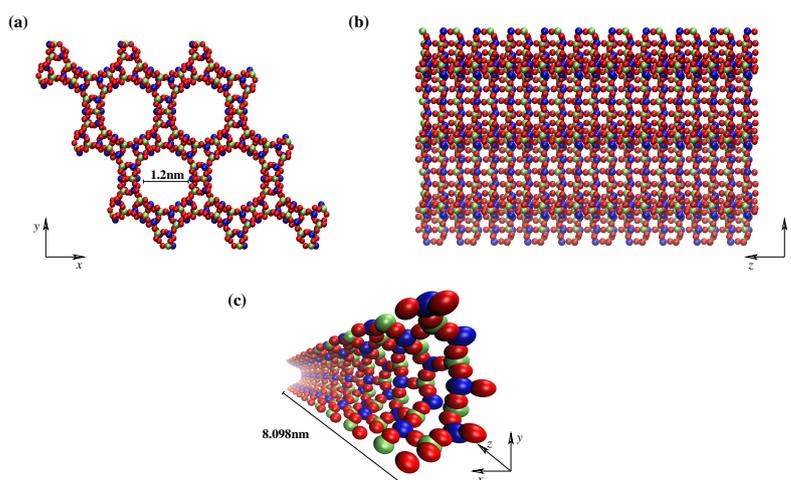


Figura 12 – (a) Projeção  $x - y$  e (b) projeção  $y - z$  da caixa de simulação. (c) O interior de um nanotubo de fosfato de alumínio. As esferas vermelhas, azuis e verdes representam respectivamente os oxigênios, alumínio e fósforos do fosfato de alumínio.

fosfato foi utilizada em todas as simulações.

Para preparar o sistema para uma simulação com um dado valor de  $N$  utilizamos uma configuração de água *bulk* previamente equilibrada e incluímos nos nossos poros todas as moléculas de água que não se sobrepõem aos átomos que compõem o fosfato de alumínio. Especificamente, excluimos todas as moléculas de água cujo oxigênio está a uma distância  $d$  de qualquer átomo  $j$  do fosfato, onde  $d = \sigma_O + \sigma_j$  onde  $\sigma_O$  e  $\sigma_j$  são os parâmetros de Lennard-Jones para a água e para o átomo  $j$  respectivamente. Com esse procedimento obtivemos o valor máximo de moléculas de água dentro de cada nanotubo ( $N = 299$ ). Feito isso, retiramos aleatoriamente moléculas de água do nanotubo até atingir o valor desejado de  $N$ .

Em todos os casos estudados utilizamos um tempo de termalização  $t_t = 2$  ns seguidos de uma simulação de tempo  $t$  para a obtenção das propriedades de interesse. Para sistemas com  $T = 173, 235$  e  $293$ K foram utilizados  $t = 40, 20$  e  $2$ ns respectivamente.

Durante as simulações foram mantidos constantes o número de partículas  $N$ , volume  $V$  e temperatura  $T$  e as ligações intramoleculares das moléculas de água foram mantidas fixas. Para o controle da temperatura utilizamos o termostato de Nosé-Hoover(114, 115) e para manter fixas as ligações da água utilizamos o algoritmo de LINCS (111). Ambos algoritmos foram previamente discutidos.

Caracterizamos a estrutura da água confinada através do cálculo de perfis radiais de densidade, *color-maps*, número médio de ligações de hidrogênio e por inspeção visual. Os perfis radiais de densidade,  $\rho(r)$ , foram obtidos calculando a densidade de água dentro de uma fina casca cilíndrica localizada a uma distância  $r$  do centro do nanotubo. A espessura

da casca cilíndrica utilizada foi  $dr = 0.01\text{nm}$ .

Dois tipos de *color-maps* foram utilizados:  $x - y$  e  $z - \theta$ . *Color-maps* são mapas de densidade projetadas num determinado plano. Para a obtenção desses mapas dividimos o espaço de interesse em pequenas caixas e contamos quantas moléculas são encontradas dentro de cada uma dessas caixas. Para a análise de ligações de hidrogênio utilizamos uma definição geométrica, ou seja, uma molécula de água forma uma ligação de hidrogênio se

$$\begin{aligned} r \leq r_{HB} &= 0.35\text{nm} \\ \alpha \leq \alpha_{HB} &= 30^\circ \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde  $r$  é a distância entre doador e acceptor e  $\alpha$  é o ângulo HO-O.

Para a caracterização da dinâmica da água confinada calculamos o coeficiente de difusão da água na direção axial do poro e o tempo de relaxação rotacional da água. Para a obtenção do coeficiente de difusão calculamos primeiro o deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$ , dado por

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle \quad (2.27)$$

e, em seguida, obtivemos os coeficientes de difusão através da equação de Einstein

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2d} \frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle \quad (2.28)$$

O tempo de relaxação rotacional é obtido de um *fitting* com dupla exponencial da função de autocorrelação rotacional:

$$C = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2.29)$$

onde  $a_1$  e  $a_2$  são constantes e  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos de relaxação lento e rápido. A função de autocorrelação rotacional é dada por

$$C_p^n(t) = \int_0^\infty P_n(\cos(\theta_p(\xi))) d\xi \quad (2.30)$$

onde  $P_n(x)$  é o polinômio de Legendre de ordem  $n$ ,  $\theta_p(\xi)$  é o ângulo entre  $p(\xi)$  e  $p(\xi + t)$  e  $p(\xi)$  é a orientação da molécula no tempo  $t = \xi$

## 2.3 Dímeros Janus Confinados entre Placas Lisas

### 2.3.1 Modelo

Nesse trabalho consideramos dímeros Janus confinados entre duas placas lisas e paralelas separadas por uma distância fixa  $L_z = 4\sigma$  na direção  $z$ . Utilizamos  $N = 288$  dímeros Janus onde cada dímero é formado por dois monômeros ligados rigidamente a uma distância  $\lambda = 0.8\sigma$  sendo um monômero do tipo A e o outro do tipo B. Cada monômero que compõe um dímero interage com todos os outros monômeros através de uma interação  $U$  que depende dos tipos de monômeros envolvidos. A interação  $U^{AA}$  é descrita por

$$U^{AA}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + u_0 \exp \left[ -\frac{1}{c_0^2} \left( \frac{r_{ij} - r_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre os monômeros. O primeiro termo deste potencial é um Lennard-Jones e o segundo é uma gaussiana centrada em  $r_0$ , com profundidade  $u_0$  e largura  $c_0$ . Neste trabalho os parâmetros utilizados foram  $r_0 = 5.0$ ,  $c_0 = 1.0$  e  $r_0/\sigma = 0.70$ . Sistemas monoméricos e diméricos não confinados que utilizavam esse potencial foram amplamente estudados e apresentam anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais similares a da água(101, 102, 104, 103). Em regime de confinamento o sistema monomérico também apresenta anomalias similares a da água e, além disso, diferentes transições de fases(129, 130, 45, 131, 37).

Partículas do tipo B interagem entre si através de um potencial de Lennard-Jones e partículas do tipo A interagem com partículas do tipo B através de um potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA) dado por

$$U^{AB}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_c), & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c. \end{cases} \quad (2.32)$$

onde  $U_{LJ}$  é o potencial de Lennard-Jones e  $r_c = 2^{1/6}$ . Os dímeros interagem com a parede confinante através desse mesmo potencial. A figura 13 mostra todos os potenciais mencionados e uma representação dos dímeros Janus.

### 2.3.2 Detalhes da Simulação e Análise dos Resultados

As simulações foram realizadas no ensemble NVT com condições de contorno periódicas nas direções  $x$  e  $y$ . A temperatura foi controlada utilizando o termostato de Berendsen(113) e a distância  $\lambda$  entre os monômeros foi mantida fixa com o algoritmo de SHAKE(110). A densidade do sistema é calculada como  $\rho = N/V$ , onde  $N$  é o número total de monômeros e  $V = L^2L_z$  é o volume da caixa de simulação. Simulamos sistemas com diferentes valores de  $L$  com a finalidade de obter diferentes densidades.

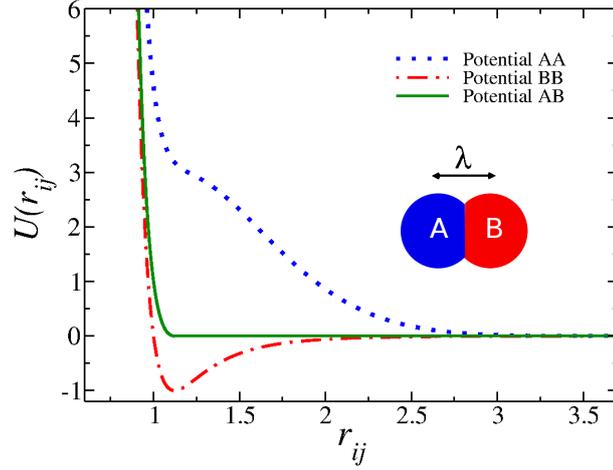


Figura 13 – Potenciais de interação utilizados nas simulações: Potencial de ombro AA (linha pontilhada azul), potencial Lennard-Jones BB com  $r_c = 2.5$  (linha tracejada-pontilhada vermelha) e o potencial WCA AB com  $r_c = 2^{1/6}$  (linha verde).

Utilizamos  $5 \times 10^5$  passos para equilibração do sistema seguidos de  $5 \times 10^6$  passos para o estágio de produção de resultados. O equilíbrio foi checado através da análise das energias potencial e cinética e através de imagens do sistema.

Com a finalidade de se estudar a dinâmica do sistema calculamos a função deslocamento quadrático médio lateral e o coeficiente de difusão translacional lateral dados por

$$\langle [\vec{r}_{\parallel cm}(t) - \vec{r}_{\parallel cm}(t_0)]^2 \rangle = \langle \Delta \vec{r}_{\parallel cm}(t)^2 \rangle \quad (2.33)$$

e

$$D_{\parallel} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \vec{r}_{\parallel cm}(t)^2 \rangle}{4t} \quad (2.34)$$

onde  $\vec{r}_{\parallel cm}(t_0) = (x_{cm}(t_0)^2 + y_{cm}(t_0)^2)$  e  $\vec{r}_{\parallel cm}(t) = (x_{cm}(t)^2 + y_{cm}(t)^2)$ , e a função de autocorrelação de velocidades dada por

$$v_{acf} = \langle \vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t + t_0) \rangle \quad (2.35)$$

onde  $\vec{v}_i(t_0)$  é a velocidade inicial do dímero  $i$  e  $\vec{v}_i(t + t_0)$  é a velocidade desse mesmo dímero no tempo  $t + t_0$ .

A estrutura do sistema foi analisada através da função de distribuição radial lateral

$g_{||}(r_{||})$  definida por

$$g_{||}(r) \equiv \frac{1}{\rho^2 V} \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \left[ \theta \left( |z_i - z_j| + \frac{\delta z}{2} \right) - \theta \left( |z_i - z_j| - \frac{\delta z}{2} \right) \right], \quad (2.36)$$

onde  $\delta(x)$  é a função  $\delta$  de Dirac e  $\theta(x)$  é a função de Heaviside. Também utilizamos o parâmetro de ordem translacional  $\tau$  que está relacionado com a  $g_{||}(r_{||})$  através da expressão

$$\tau \equiv \int_0^{\xi_c} |g_{||}(\xi) - 1| d\xi. \quad (2.37)$$

Imagens do sistema foram utilizadas para identificar diferentes fases do sistema a diferentes temperaturas. O diagrama de fases pressão-temperatura foi construído utilizando a pressão paralela as placas ( $P_{||}$ ) obtida através da expressão do Virial nas direções  $x$  e  $y$ . Todas as quantidades foram computadas em unidades reduzidas.

## 2.4 Resumo do Capítulo

Nesse capítulo apresentamos as técnicas empregadas nesse trabalho. Discutimos brevemente a técnica de dinâmica molecular e os algoritmos utilizados. Em seguida apresentamos o modelo e detalhes computacionais utilizados para o estudo de água confinada em nanotubos de  $\text{AlPO}_4$ -54 e, por fim, apresentamos o modelo e detalhes computacionais utilizados no estudo de dímeros Janus confinados entre placas lisas.

## 3 Água Confinada em Nanotubos de $\text{AlPO}_4$ -54

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas simulações de água confinada em fosfato de alumínio. Iniciaremos discutindo a estrutura da água confinada e em seguida apresentamos nossos resultados quanto a dinâmica das moléculas de água. Por fim apresentamos nossas conclusões.

### 3.1 Resultados

#### 3.1.1 Estrutura

Em estudos de água confinada em nanotubos hidrofílicos a estrutura do nanotubo pode interferir fortemente na estruturação da água contida no nanotubo devido as interações entre água e estrutura confinante. Assim sendo, uma abordagem mais realística, com todos os átomos tratados explicitamente nos permite ter mais detalhes quanto ao arranjo das moléculas de água e de como essas moléculas interagem com a estrutura confinante.

A figura 14 mostra os perfis de densidade radial,  $\rho(r)$ , para todas as temperaturas e níveis de ocupação estudados. A presença de máximos e mínimos nesses gráficos indica a formação de camada de água dentro do poro de  $\text{AlPO}_4$ -54. Em todos os casos se observa a formação de uma camada de contato a uma distância  $r \approx 0.55$  nm do centro do nanotubo. A formação dessa camada acontece graças as fortes interações hidrofílicas entre a água e a superfície devido as cargas do Al, P e O pertencentes ao material confinante.

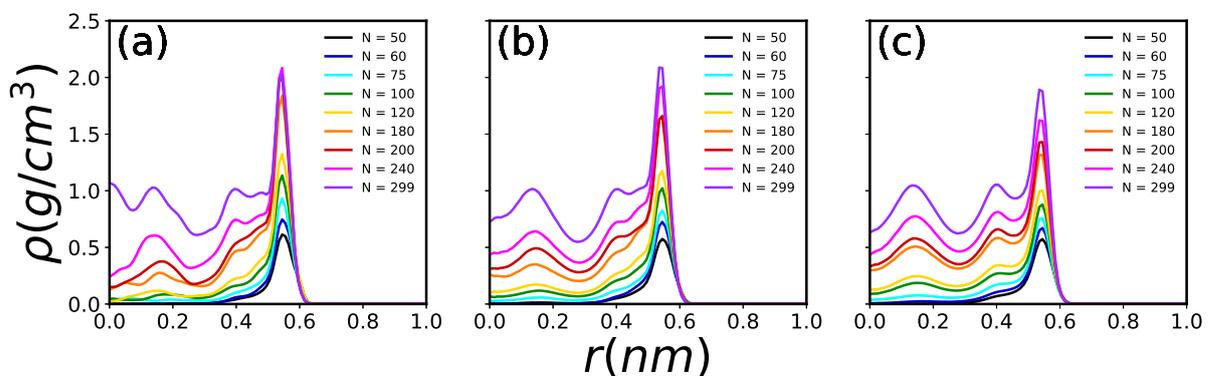


Figura 14 – Perfil de densidade,  $\rho(r)$ , para (a)  $T = 173\text{K}$ , (b)  $T = 235\text{K}$  e (c)  $T = 293\text{K}$  para todos os níveis de ocupação estudados. A distância  $r$  é calculada a partir do centro do nanotubo.

Com o aumento do número de moléculas dentro dos nanotubos observamos o surgimento de uma segunda camada a uma distância  $r \approx 0.4$  nm do centro do nanotubo e uma terceira camada a uma distância  $r \approx 0.15$  nm do centro do nanotubo. Considerando que a distância entre dois átomos de oxigênio em uma ligação de hidrogênio é  $d \approx 0.28$  nm, podemos esperar que moléculas de água da segunda e terceira camada possam formar ligações de hidrogênio não distorcidas visto que a distância entre essas camadas é de  $d \approx 0.3$  nm. Por outro lado, a distância entre a primeira e segunda camada ( $d \approx 0.1$  nm) é muito pequena portanto, moléculas nessas camadas formam ligações de hidrogênio apenas se as moléculas água de uma camada não estiverem alinhadas radialmente. Assim sendo, podemos afirmar que a interação da água com a parede confinante e o espaço reduzido que a água possui afetam não só a camada de contato, mas também as camadas mais internas.

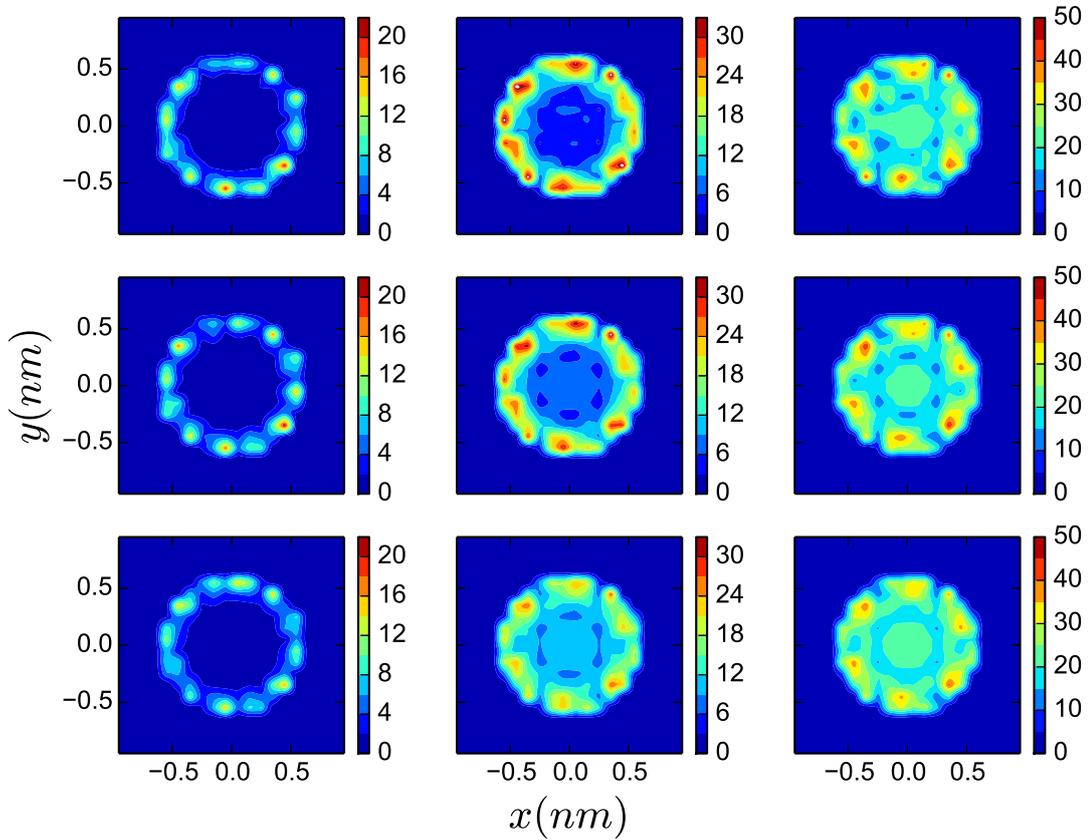


Figura 15 – Mapas de densidade, *color-maps*, no plano  $x - y$  para  $T = 173K$ (primeira linha),  $T = 235K$  (segunda linha) e  $T = 293K$ (terceira linha) e  $N = 50$  (primeira coluna),  $N = 180$ (segunda coluna) e  $N = 299$  (terceira coluna). As regiões em vermelho representam alta probabilidade de se encontrar moléculas de água e as azuis baixa probabilidade de se encontrar moléculas de água

Além da estruturação por camadas, é possível que a água tenha uma estrutura específica em cada camada. Para determinar como as moléculas de água se organizam dentro das camadas utilizamos mapas de densidade, ou *color-maps*, no plano  $x - y$ .

Esses mapas podem ser vistos na figura 15 para todas as temperaturas estudadas e para  $N = 50, 180$  e  $299$ . Nesses mapas os pontos vermelhos representam uma alta probabilidade de se encontrar uma molécula de água e os azuis uma baixa probabilidade. Nessa figura podemos observar a formação de camada e a preferência das moléculas de água de ficarem próximas a parede como visto anteriormente na figura 14. Além disso, observamos que as moléculas de água não se distribuem de forma homogênea dentro da camada de contato, pelo contrário, existem regiões com alta probabilidade de se encontrar moléculas de água e outras com baixíssima probabilidade. Provavelmente, os locais com maior probabilidade de se encontrar moléculas de água próximas a parede do nanotubo são locais que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio com o  $AlPO_4-54$ .

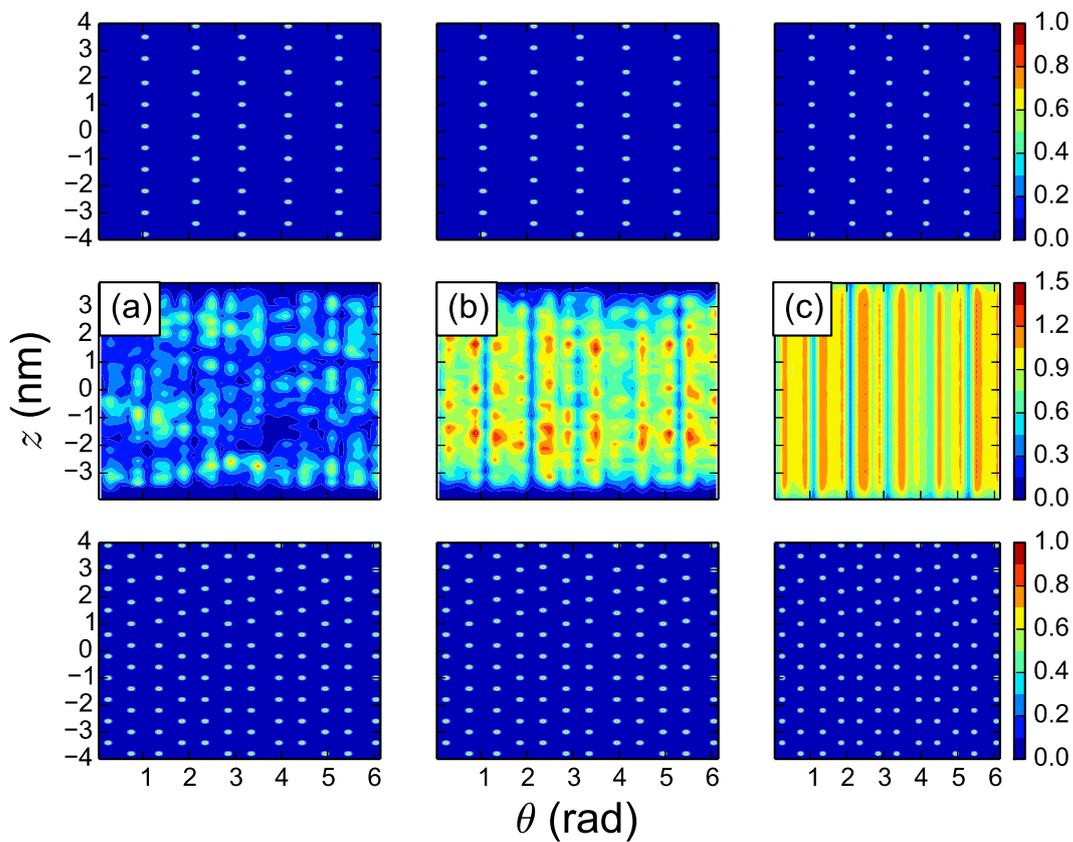


Figura 16 – Mapas de densidade no plano  $\theta - z$  para (a)  $N = 50$ , (b)  $N = 180$  e (c)  $N = 299$  para  $T = 293K$ . Os quadros superiores representam as posições dos alumínio e os inferiores a posição dos oxigênios do nanotubo. As regiões em vermelho representam alta probabilidade de se encontrar moléculas de água e as azuis baixa probabilidade de se encontrar moléculas de água

Com a finalidade de identificar tais regiões utilizamos mapas de densidade no plano  $z - \theta$  para o Al e O do fosfato e para a água confinada. A figura 16 apresenta esses mapas

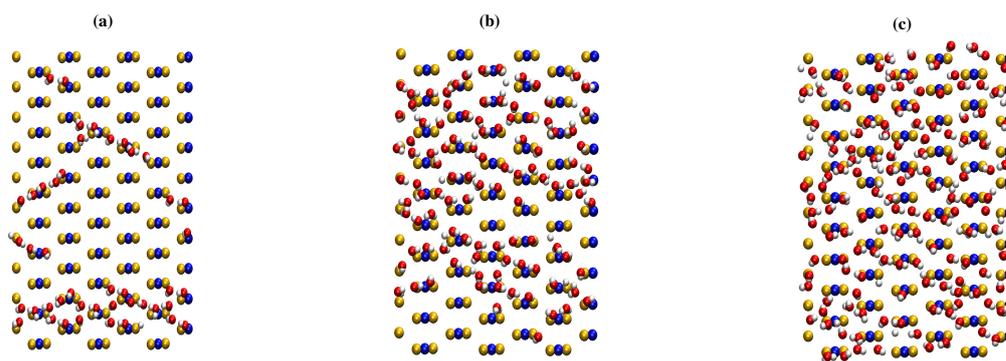


Figura 17 – Foto do sistema no plano  $\theta - z$  para (a)  $N = 50$ , (b)  $N = 180$  e (c)  $N = 299$  e  $T = 293K$ . Esferas azuis representam os alumínio e esferas amarelas os oxigênios pertencentes ao fosfato de alumínio.

para  $T = 293 K$  e  $N = 50, 180$  e  $299$ . Os mapas para diferentes temperaturas não foram apresentados por simplicidade mas podem ser vistos no apêndice B e o mapa para o P do fosfato não é mostrado porque, apesar de contribuir para o potencial de interação, o fósforo não está em contato direto com a água confinada. Os quadros da primeira e da última linha da figura 16 mostram as posições do Al e O respectivamente e a segunda linha mostra as posições preferenciais das moléculas de água na camada de contato. De forma similar a figura 15, as regiões vermelhas(azuis) representam altas(baixas) probabilidades de se encontrar moléculas de água. Podemos observar, em todos os casos, uma forte correlação entre a posição das moléculas de água com a posição dos oxigênios do fosfato, ou seja, a água presente na camada de contato tem preferência por ficar próximo dos oxigênios do fosfato e longe dos alumínio.

Esse comportamento pode ser observado na figura 17 que mostra uma foto das moléculas de água pertencentes a camada de contato e da parede do nanotubo que está em contato direto com a água no plano  $z - \theta$ . Como exemplo apresentamos apenas as figuras para  $T = 293K$  e  $N = 50, 180$  e  $299$ . Podemos observar claramente que as moléculas de água ficam preferencialmente posicionadas próximo aos oxigênios do fosfato de alumínio.

Para baixos valores de  $N$  observamos que as posições dos oxigênios do  $AlPO_4-54$  favorecem que as moléculas de água se organizem em uma linha diagonal no plano  $\theta - z$  (fig. 17(a)). A figura 18 mostra fotos da água confinada em três dimensões para  $T = 293K$  e  $N = 50, 180$  e  $299$ . Observamos que a linha diagonal da figura 17(a) representa a formação de uma estrutura helicoidal em 3D. A formação dessas estruturas também foi observada em experimentos e outras simulações(123, 124). Com o aumento do número de moléculas de água dentro dos nanotubos surgem camadas mais internas de água e a estrutura helicoidal desaparece.

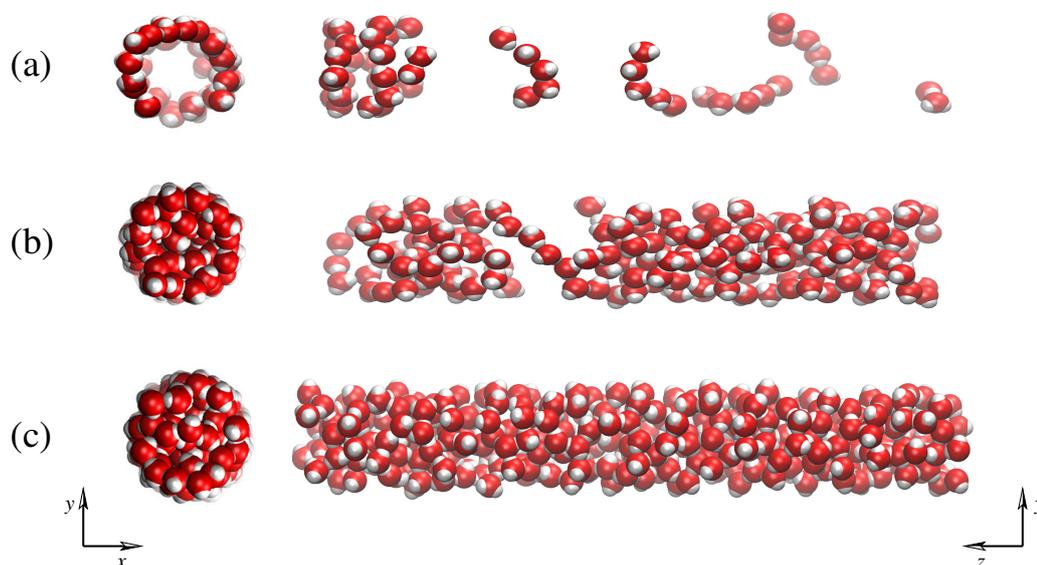


Figura 18 – Fotos da água confinada para (a)  $N = 50$ , (b)  $N = 180$  e (c)  $N = 299$  e  $T = 293K$ . Na esquerda fotos no plano  $x - y$  e na direita fotos no plano  $z - y$ .

As posições preferenciais das moléculas de água próximo aos oxigênios do fosfato e a formação da estrutura helicoidal podem ser entendidos em termos da formação de ligações de hidrogênio. A figura 19 mostra o número médio de ligações de hidrogênio por molécula de água total, água-água e água-AlPO para  $T = 173, 235$  e  $293K$ . O número total de ligações de hidrogênio é próximo de 4, como esperado em uma rede tetraédrica, e decresce levemente com o aumento da temperatura. Nos casos que se observa a formação da estrutura helicoidal, ou seja, para baixos valores de  $N$ , o número de ligações água-água e água-AlPO é praticamente o mesmo. Isso acontece porque a estrutura helicoidal permite que a água interaja com a superfície confinante sem perder ligações com as água vizinhas e assim, consiga manter 4 ligações de hidrogênio. Com o aumento do número de moléculas de água no nanotubo mais camada de água vão surgindo e as ligações água-água aumentam.

Em resumo, a água confinada em nanotubos de  $AlPO_4-54$  formam camadas heterogêneas, onde a água prefere ficar próximo aos oxigênios do fosfato. Também observamos a formação de uma estrutura helicoidal para baixos níveis de ocupação. Essa estrutura permite que a água forme um maior número de ligações de hidrogênio sem frustrar a estrutura imposta pelo material confinante.

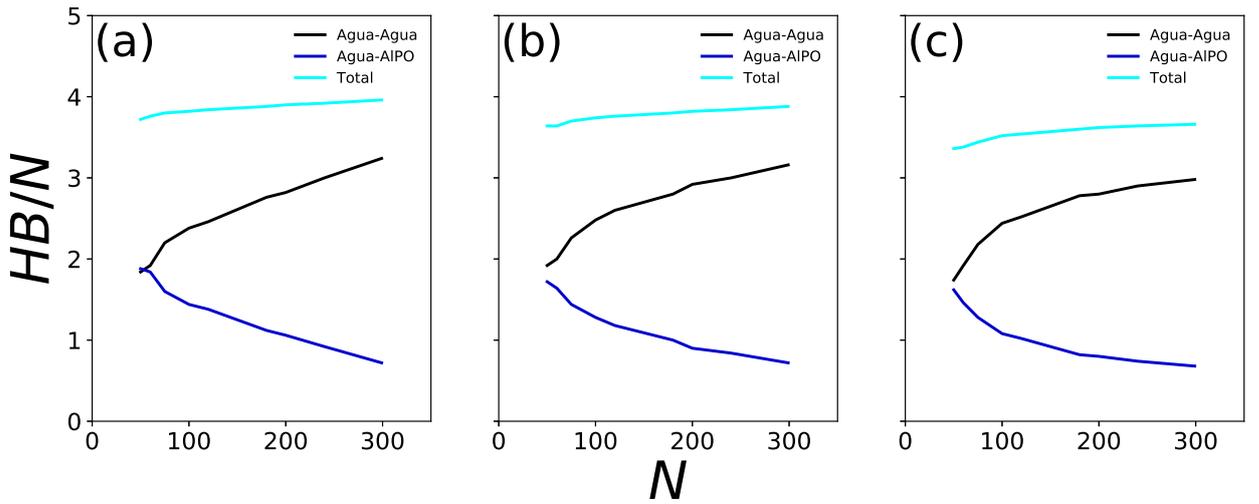


Figura 19 – Número médio de ligações de hidrogênio por molécula de água em função do nível de ocupação do nanotubo para (a)  $T = 173K$ , (b)  $T = 235K$  e (c)  $T = 293K$ .

### 3.1.2 Dinâmica

Além da estruturação da água, as interações com um material confinante hidrofílico pode afetar drasticamente a mobilidade da água confinada. Assim sendo, com o objetivo de termos um panorama melhor do comportamento da água confinada em nanotubos de  $AlPO_4-54$  o estudo da sua dinâmica se faz necessário.

Inicialmente nos focamos no deslocamento quadrático médio e no coeficiente de difusão da água confinada. Para todos os casos estudados, o coeficiente de difusão foi obtido considerando apenas as contribuições na direção do eixo  $z$  visto que a relação de Einstein só é válida para  $t \rightarrow \infty$ .

A figura 20 mostra o deslocamento quadrático médio total, no plano  $x - y$  e no eixo  $z$  e o coeficiente de difusão obtido através da Eq. 2.28 para  $T = 173K$  e todos os valores de  $N$  estudados. Nessa temperatura a dinâmica é muito lenta e o regime difusivo não é alcançado durante nosso tempo de simulação. O coeficiente de difusão, nesse caso, foi obtido através dos poucos pontos lineares da figura 20(c). Assim sendo, os valores obtidos para o coeficiente de difusão para essa temperatura são aproximados e determinam um limite inferior para o coeficiente de difusão da água.

Apesar da dinâmica muito lenta, a água confinada a essa temperatura apresenta mobilidade translacional. Esse comportamento é muito interessante visto que a água *bulk* nessa mesma temperatura não pode ser estudada experimentalmente no seu estado líquido devido a cristalização espontânea. De forma similar, água *bulk* TIP4P/2005 não atinge o equilíbrio mesmo em simulações da ordem de 1ms. Sendo assim, a água confinada em fosfato de alumínio é mais difusiva do que água *bulk*. Ainda assim, água confinada

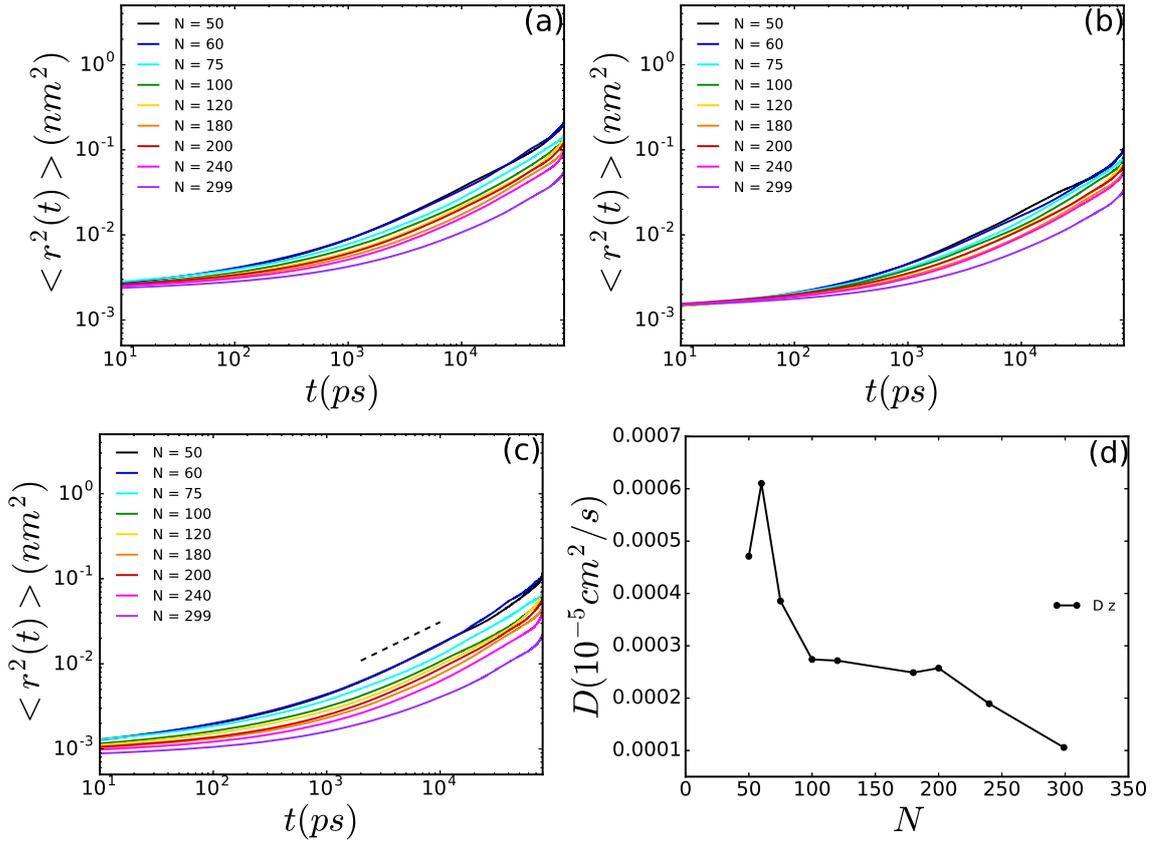


Figura 20 – Deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$ , (a) total, (b) no plano  $x-y$ , (c) no eixo  $z$  e (d) o coeficiente de difusão no eixo  $z$  para  $T = 173\text{K}$  e todos os valores de  $N$  estudados. A linha pontilhada em (c) é um guia para os olhos.

em  $AlPO_4-54$  difunde mais lentamente do que água confinada dentro de nanotubos de carbono(125).

O decréscimo do coeficiente de difusão com  $N$  para  $T = 173\text{K}$  e  $N > 60$  é esperado visto que mais espaço (menor  $N$ ) favorece a mobilidade do sistema. No entanto, para  $N < 60$ , observamos um aumento no coeficiente de difusão com o aumento de  $N$ . Esse comportamento pode ser entendido em termos das ligações de hidrogênio. Para  $N = 50$  a água confinada forma mais ligações com o fosfato do que com as águas vizinhas(fig. 19(a)). Com o aumento de  $N$  a água troca as ligações com a parede por ligações com outras águas assim, podemos dizer que a água se descola da parede e pode se mover mais livremente. Esse tipo de comportamento para baixos valores de  $N$  também foi observado em simulações de água confinada em poros de MCM-41(72).

Os deslocamentos quadráticos médios e os coeficientes de difusão para  $T = 235$  e  $293\text{K}$  são mostrados nas figuras 21 e 22 respectivamente. Como esperado, com o aumento da temperatura observamos um aumento na mobilidade da água confinada. Entretanto, para essas duas temperaturas, observamos que o coeficiente de difusão aumenta com o aumento do número de moléculas de água  $N$ . Esse comportamento também é observado

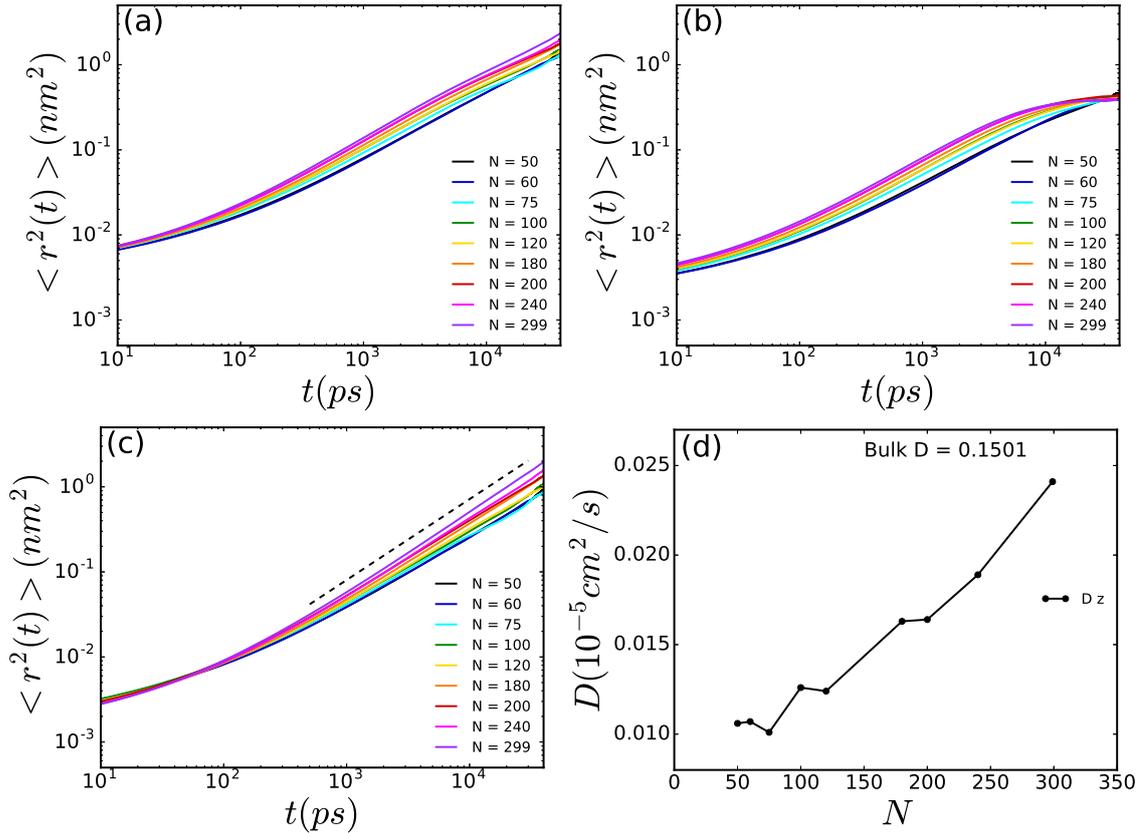


Figura 21 – Deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$ , (a) total, (b) no plano  $x-y$ , (c) no eixo  $z$  e (d) o coeficiente de difusão no eixo  $z$  para  $T = 235\text{K}$  e todos os valores de  $N$  estudados. O valor de  $D$  no canto superior direito em (d) indica o valor de  $D$  calculado através de simulações para a água *bulk* para  $T = 235\text{K}$  e  $\rho = 0.98\text{g/cm}^3$ . A linha pontilhada em (c) é um guia para os olhos.

na água *bulk* na região de anomalia na difusão. Nesses casos, o mecanismo que leva ao comportamento anômalo não é o mesmo que para  $T = 173\text{K}$ . O aumento da temperatura e o número de vizinhos leva a formação de ligações mais fracas e distorcidas facilitando que uma molécula de água rompa uma ligação de hidrogênio com uma vizinha e forme com outra. Assim, as ligações de hidrogênio bifurcadas e distorcidas agem como alavancas e auxiliam a difusão.

Outro comportamento interessante é o surgimento de um platô nas figuras 21(b) e 22(b) para valores grandes de  $N$ . Esse platô surge por conta do confinamento que restringe a mobilidade das partículas no plano  $x - y$ . Para  $T = 235$  e  $293\text{K}$  esse platô aparece em simulações de 20 e 2 ns respectivamente. Já para o caso de  $T = 173\text{K}$  o platô não é obtido mesmo em simulações de 40 ns, mostrando mais uma vez quão lenta é a mobilidade das moléculas de água para essa temperatura.

Com o objetivo de estudar a dinâmica rotacional do sistema nos calculamos a função de autocorrelação rotacional das moléculas de água confinada. O tempo de relaxação

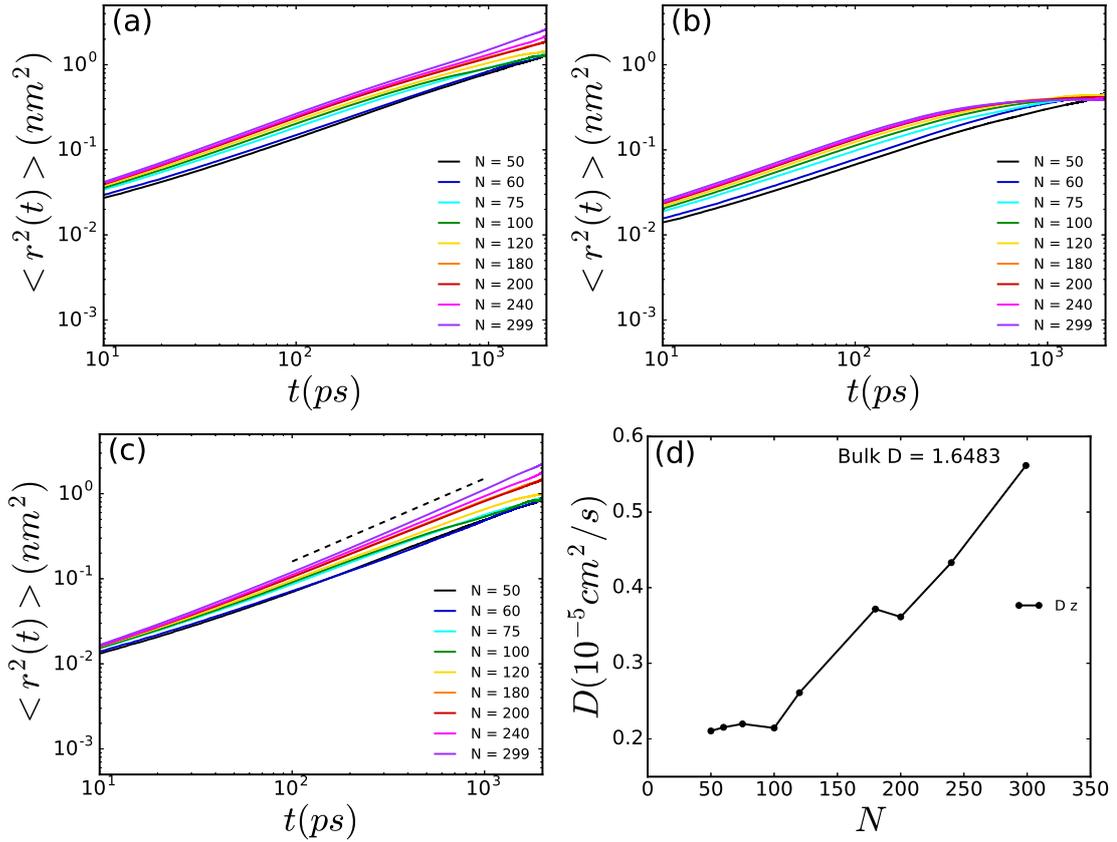


Figura 22 – Deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$ , (a) total, (b) no plano  $x-y$ , (c) no eixo  $z$  e (d) o coeficiente de difusão no eixo  $z$  para  $T = 293\text{K}$  e todos os valores de  $N$  estudados. O valor de  $D$  no canto superior direito em (d) indica o valor de  $D$  calculado através de simulações para a água *bulk* para  $T = 293\text{K}$  e  $\rho = 0.98\text{g}/\text{cm}^3$ . A linha pontilhada em (c) é um guia para os olhos.

orientacional pode ser obtido através dessas funções usando a seguinte função de *fitting*:

$$C = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (3.1)$$

Na maioria dos casos apenas um tempo de relaxação é necessário para fazer um bom *fit* mas, no nosso caso, foram necessários dois para dar conta dos processos lentos e rápidos de reorientação. Essa dinâmica não-exponencial acontece porque, em água confinada, temos uma taxa maior de troca de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água(126). A figura 23 mostra os tempos de relaxação obtidos para  $T = 235$  e  $293\text{K}$ . Uma tabela com todos os valores usados no *fit* e as funções de autocorrelação para todas as temperaturas e valores de  $N$  estudados podem ser encontrados no apêndice B.

Para  $T = 173\text{K}$  uma dinâmica muito lenta é observada com tempos de relaxação maiores do que o tempo de simulação. Com o aumento da temperatura o tempo de relaxação diminui e observamos o mesmo comportamento da dinâmica translacional: com

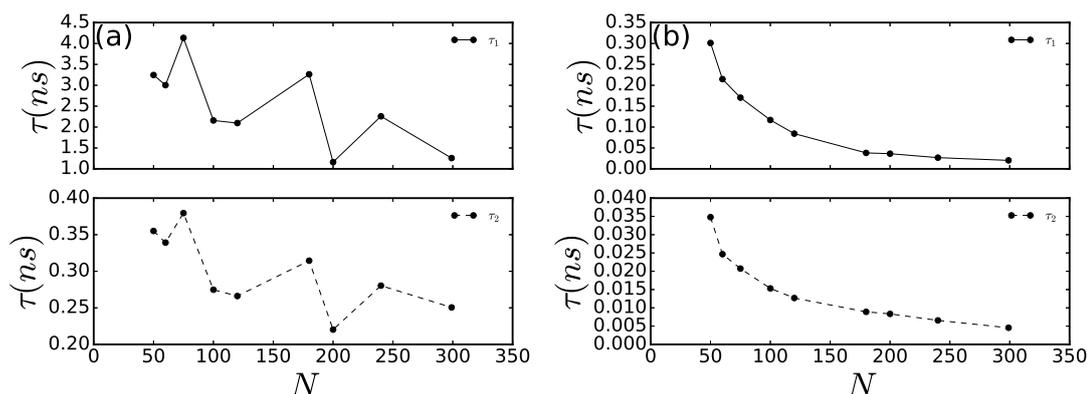


Figura 23 – Tempo de relaxação em função de  $N$  para (a)  $T = 235$  K e (b)  $T = 293$  K. As linhas sólidas representam o tempo de relaxação para os processos de reorientação lentos e as linhas tracejadas o tempo de relaxação para os processos de reorientação rápidos.

o aumento de  $N$  a dinâmica aumenta. Para baixos valores de  $N$  a formação da estrutura helicoidal leva a ligações de hidrogênio mais fortes o que torna os processos reorientacionais mais lentos. Com o aumento do número de moléculas de água a hélice se desfaz facilitando esses processos.

Em resumo, a água confinada em  $\text{AlPO}_4\text{-54}$  não congela mesmo para temperaturas muito baixas. Para  $T = 173$  K observamos um aumento da mobilidade se comparado com a água *bulk*. Com o aumento da temperatura a água apresenta um aumento na difusão e se observa, para  $T = 235$  e  $293$  K, anomalia na difusão, ou seja, um aumento da difusividade com o aumento da densidade (neste caso, ocupação).

## 3.2 Conclusão

Neste trabalho estudamos um sistema de água confinada em nanotubos hidrofílicos de fosfato de alumínio com o objetivo de compreender o comportamento da água quando confinada nesse tipo de material. Para isso utilizamos simulações de dinâmica molecular e optamos por uma descrição atomística do sistema afim de entender como a estrutura molecular do material confinante pode afetar a água.

As simulações foram realizadas utilizando-se o pacote de simulação GROMACS. O modelo escolhido para a água foi o TIP4P/2005 devido a sua concordância com os dados experimentais e o fosfato de alumínio foi modelado utilizando-se parâmetros definidos na literatura (71, 122).

Nos estudo da estrutura da água confinada foram utilizados perfis de densidade,  $\rho(r)$ , mapas de densidade no plano  $x - y$  e  $\theta - z$ , análise do número médio de ligações de hidrogênio e fotos do sistema. Para a dinâmica obtivemos o coeficiente de difusão

translacional a partir da função deslocamento quadrático médio,  $\langle r^2(t) \rangle$ , e tempos de relaxação rotacionais a partir das funções de correlação rotacional. As análises foram feitas para  $T = 173$  K,  $T = 235$  K e  $T = 293$  K e  $N = 50, 60, 75, 100, 120, 180, 200, 240$  e  $299$ .

Nossas simulações mostraram através da análise dos perfis de densidade que, para todas as temperaturas estudadas, as moléculas de água tem preferência por permanecer próximas a parede devido a forte atração que esta exerce sobre as moléculas de água. Com o aumento do nível de ocupação as moléculas de água passam a ocupar o centro do nanotubo e observamos o surgimento de dois picos, um localizado em  $r \approx 0.4nm$  e outro localizado em  $r \approx 0.15nm$ . Os dois picos centrais estão a uma distância um do outro que permite a formação de ligações de hidrogênio não distorcidas entre as moléculas de água no entanto as moléculas água no pico em  $r \approx 0.4nm$  e as moléculas de água na camada de contato formam apenas ligações muito distorcidas ou nenhuma ligação de hidrogênio.

Além disso, as partículas da camada de contato possuem um arranjo preferencial devido a estrutura molecular da parede. As moléculas de água nessa camada preferem ficar próximas aos oxigênios do nanotubo e afastadas dos alumínio. Essa estruturação se reflete nas camadas mais internas no nanotubo devido as interações água-água.

Também se observou a formação de uma estrutura helicoidal para baixos valores de  $N$ . A formação de tal estrutura pode ser entendida em termos das ligações de hidrogênio visto que ela permite que uma molécula de água interaja com a parede confinante sem perder ligações com as moléculas de água vizinhas.

Para  $T = 173$  K obtivemos um valor para o coeficiente de difusão translacional maior do que para água *bulk*. No entanto, tanto o valor do coeficiente de difusão quanto os tempos de relaxação rotacionais mostram uma dinâmica muito lenta indicando que o sistema se encontra, para essa temperatura, em um estado amorfo. Apesar disso, para baixos valores de  $N$  a presença da estrutura helicoidal pode sugerir o começo de cristalização.

Para maiores temperaturas,  $T = 235K$  e  $T = 293K$ , não se observou o congelamento da água confinada confirmando que o congelamento ocorre a temperaturas mais baixas que a temperatura de congelamento da água *bulk*(71). Nesses casos o coeficiente de difusão translacional se comporta de forma anômala aumentando com o aumento do número de moléculas de água dentro do nanotubo. Isso acontece por conta do aumento do numero de vizinhos que leva a um enfraquecimento das ligações de hidrogênio. Além disso, a formação da estrutura helicoidal nessas temperaturas pode ser interessante no estudo de super fluxo e processos de dessalinização da água.

### 3.3 Resumo do Capítulo

Nesse capítulo discutimos os resultados obtidos em nosso estudo de água confinada em nanotubos de fosfato de alumínio.

A análise da estruturação da água confinada nos mostrou que as moléculas de água se posicionam preferencialmente próximos ao fosfato e que conforme aumentamos o número de partículas surgem duas camadas no interior do nanotubo, uma em  $r \approx 0.4nm$  e outra em  $r \approx 0.15nm$ . As moléculas de água na camada de contato não se distribuem uniformemente na camada. Observa-se uma preferência por permanecer próximo aos oxigênios pertencentes ao fosfato e longe dos alumínios. Além disso, para baixos valores de  $N$  e para todas as temperaturas estudadas as moléculas de água formam uma estrutura helicoidal.

Através da análise da dinâmica do sistema confinado concluímos que para temperaturas muito baixas o sistema não congela, em concordância com os resultados obtidos por Alabarse *et. al.*(71), mas está em um estado vítreo. Para  $T = 173K$ , no entanto, a presença da estrutura helicoidal para baixos valores de  $N$  pode indicar o início de uma cristalização.

Para  $T = 235$  e  $293K$  não se observa cristalização do sistema e um comportamento anômalo da densidade foi observado onde o coeficiente de difusão cresce com o aumento de  $N$ . Nesses casos, um comportamento similar foi observado para a dinâmica rotacional.

Os resultados apresentados nesse trabalho foram publicados no artigo da ref. (127)

## 4 Dímeros Janus confinados entre placas lisas.

Nesse capítulo será apresentado os resultados obtidos no trabalho realizado sobre dímeros Janus confinados entre placas lisas que resultou em um artigo publicado na revista *Journal of Chemical Physics*(128). Por fim, apresentamos nossas conclusões.

### 4.1 Resultados

Um dos objetivos em se estudar partículas Janus confinadas é tentar controlar as estruturas *self-assembled*(105, 106, 107) portanto, começamos nossa análise estudando os diferentes agregados que nosso sistema pode apresentar. Cada agregado foi classificado através de imagens do sistema, deslocamento quadrático médio,  $v_{acf}$  e  $g_{||}(r_{||})$ .

A separação entre as placas  $L_z = 4\sigma$  foi escolhida com a finalidade de simular efeitos devidos a um alto grau de confinamento e, independente da densidade escolhida, permite a formação de duas camadas de dímeros entre as placas(fig. 24(h)).

A figura 24 mostra todas as diferentes estruturas obtidas em nossas simulações. Em altas temperaturas o sistema está em um estado líquido sem estrutura definida (fig. 24(g)). Conforme diminuimos a temperatura do sistema começam a se formar agregados. O tipo de agregado formado depende da densidade do sistema. Como exemplo, analisamos a isoterma  $T = 0.100$  para diferentes densidades.

O sistema começa a formar agregados quando  $\rho = 0.16$  formando arranjos triédricos(TA3), tetraédricos(TA4) e hexagonais(HA) compostos por três, quatro e seis dímeros Janus respectivamente. A coexistência entre arranjos hexagonais e triédricos é mostrado na figura 24(f). Com o aumento da densidade se observa a predominância de agregados hexagonais(HA) como vista na figura 24(e) para  $\rho = 0.25$ . Aumentando ainda mais a densidade do sistema observamos a formação de micelas esféricas(SM) em  $\rho = 0.28$ (fig. 24(d)), micelas alongadas(EMII) em  $\rho = 0.40$ (24(c)). Agregados do tipo HA, SM e EMII foram observados em simulações para o sistema não confinado(99). No entanto, o confinamento levou a formação de agregados TA3/4 em baixas densidades e de micelas alongada maiores que podem apresentar nenhuma preferência orientacional (EMI) como na figura 24(b) ou uma orientação bem definida como na figura 24(a). Essa última estrutura, que chamamos de micelas alongadas estruturadas(SEM), leva a uma interessante característica dinâmica.

Com a finalidade de entender as diferenças entre as estruturas SEM e EMI estudamos as propriedades dinâmicas dessas duas micelas. A figura 25(a) mostra o deslocamento

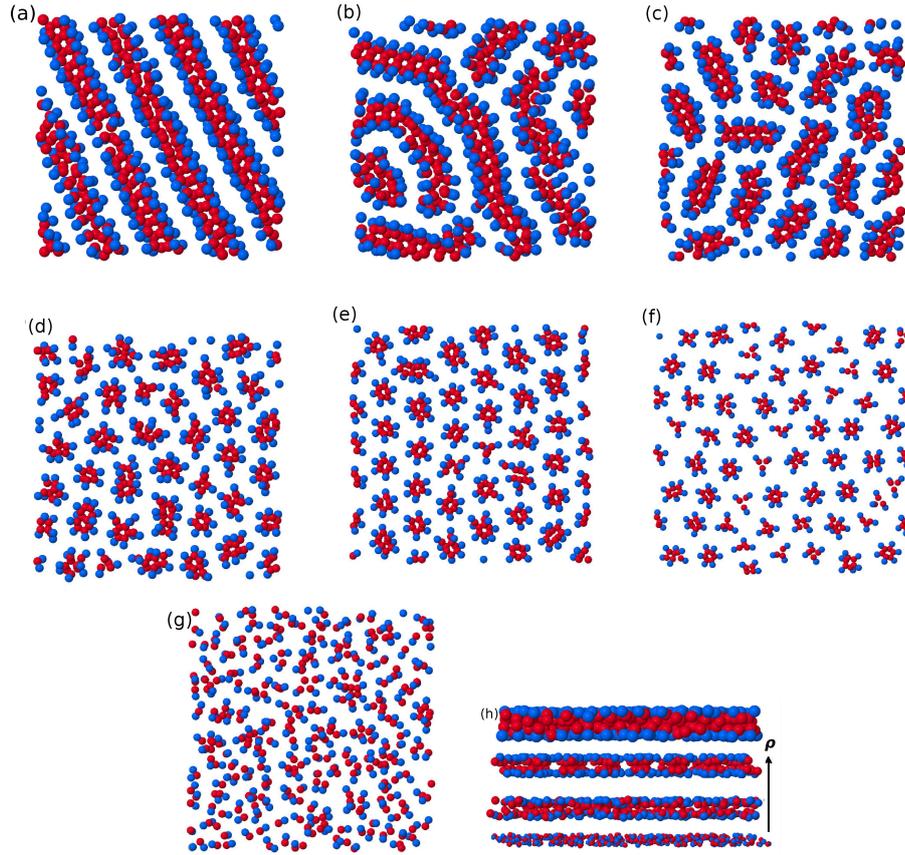


Figura 24 – Imagens do sistema de dímeros Janus confinados com  $\lambda = 0.8$ . A figura mostra em (a) micelas alongadas estruturadas (SEM) em  $\rho = 0.48$  e  $T = 0.200$  (b) micelas alongadas I (EMI) em  $\rho = 0.50$  e  $T = 0.100$ , (c) micelas alongadas II (EMII) em  $\rho = 0.40$  e  $T = 0.100$ , (d) micelas esféricas (SM) em  $\rho = 0.28$  e  $T = 0.100$ , (e) agregados hexagonais (HA) em  $\rho = 0.25$  e  $T = 0.100$ , (f) coexistência entre agregados hexagonais e triédricas (TA) em  $\rho = 0.15$  e  $T = 0.100$ , e (g) fase fluida em  $\rho = 0.25$  e  $T = 0.400$ . (h) Visão lateral da caixa de simulação mostrando as bicamadas para baixas (baixo) e altas (cima) densidades. Por simplicidade não mostramos as placas.

quadrático médio lateral para  $\rho = 0.53$  e temperaturas  $T = 0.275$  onde temos uma estrutura EMI e  $T = 0.175$  onde temos uma estrutura SEM. Podemos observar que, para o caso da estrutura EMI, o sistema apresenta inicialmente um regime balístico seguido de um regime *Fickiano* para  $t \rightarrow \infty$ . Já para o caso da estrutura SEM o regime balístico evolui para um regime superdifusivo com  $\alpha \approx 1.75$ . Esse regime superdifusivo foi observado para todos as estruturas SEM com  $\alpha$  variando entre  $\sim 1.30$  e  $\sim 1.80$ .

Para a fase fluida e para todos os agregados, com a exceção do SEM, as colisões entre os dímeros leva o sistema ao regime *Fickiano*. No entanto, no agregado SEM, a estruturação em linhas previne as colisões e permite que os dímeros se movimentem livremente nessas linhas levando ao regime superdifusivo. Particularmente, a região onde se formam agregados do tipo SEM corresponde a região onde o parâmetro de ordem

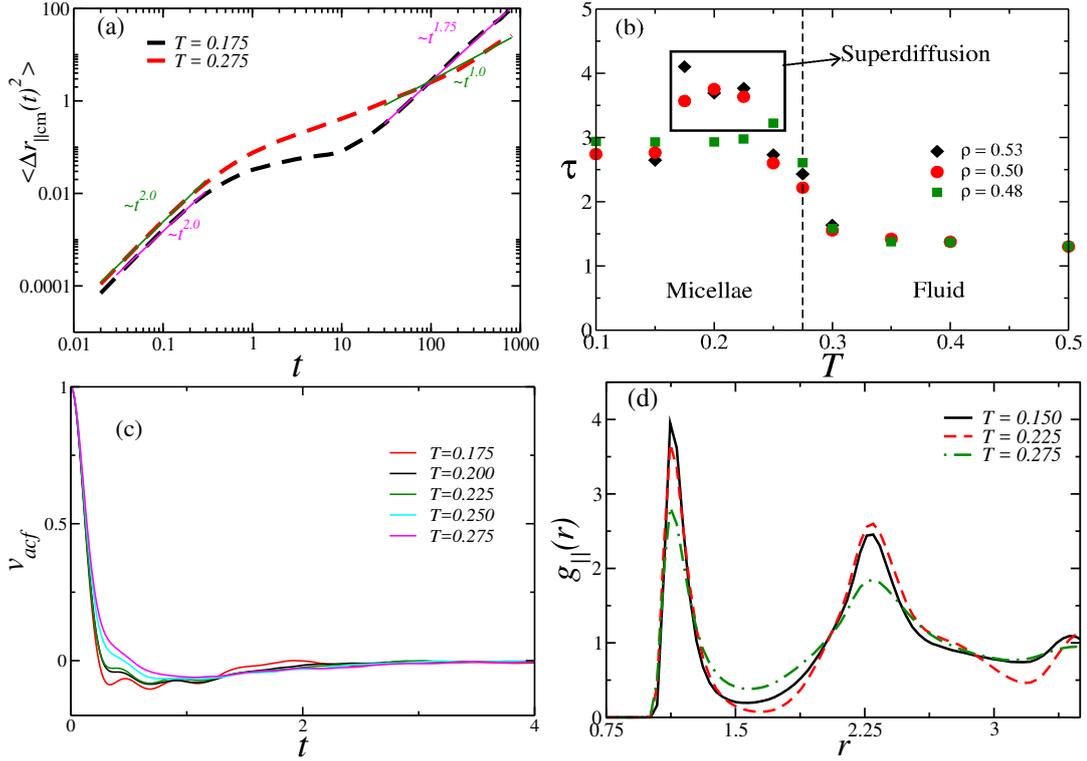


Figura 25 – (a) Deslocamento quadrático médio lateral em função do tempo no regime *Fickiano* (linha tracejada vermelha) e no regime superdifusivo (linha tracejada preta). As linhas sólidas em verde e rosa são guias para os olhos. (b) Parâmetro de ordem translacional  $\tau$  como função da temperatura. (c) Função de autocorrelação de velocidades para  $\rho = 0.53$ . (d) Função de distribuição radial lateral.

translacional  $\tau$  apresenta um máximo (fig. 25(b)). Portanto, as micelas SEM são altamente difusivas e estruturadas.

A figura 25(c) mostra a função de autocorrelação de velocidade  $v_{acf}$  para  $\rho = 0.53$  e temperaturas variando entre  $T = 0.175$  e  $T = 0.275$ . Nos casos onde se observa regime superdifusivo e estruturas micelares SEM ( $T = 0.175, 0.200$  e  $0.225$ ) a  $v_{acf}$  cruza o zero mais rapidamente se comparado com os casos onde observamos o regime *Fickiano* ( $T = 0.250$  e  $0.275$ ). Portanto, no regime superdifusivo os dímeros estão presos graças as interações com seus vizinhos mostrando que esse regime está fortemente associado a um comportamento coletivo e a formação desse agregado micelar estruturado.

A competição entre as duas escalas de interação de equação 2.31 é apontada como ingrediente principal para que o fluido apresente anomalias como as da água(100). Para entender a influência dessa competição em nosso sistema analisamos a  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  para os monômeros do tipo A, quando o sistema entra e sai da fase SEM. A figura 25(d) nos mostra essa função para  $\rho = 0.53$  e temperaturas  $T = 0.150, T = 0.225$  e  $T = 0.275$  (antes, durante e fora do regime difusivo). Observamos que quando passamos da temperatura

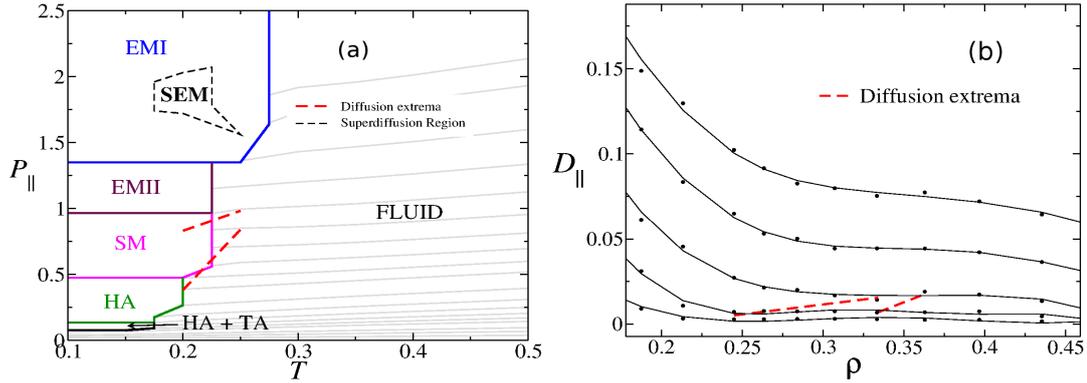


Figura 26 – (a) Diagrama de fases  $P_{\parallel} - T$  para dímeros Janus com  $\lambda = 0.8$ . (b) Coeficiente de difusão lateral em função de  $\rho$  para temperaturas  $T = 0.150, 0.200, 0.250, 0.300$  e  $0.350$ .

mais baixa para a intermediária o primeiro pico da  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  decresce enquanto o segundo cresce. Isso acontece devido a competição entre escalas onde as partículas se movem de uma distância preferencial para a outra. Aumentando ainda mais a temperatura do sistema, saindo do regime superdifusivo, observamos que os dois picos decrescem. Sendo assim, a competição entre duas escalas leva o sistema de uma fase de micelas alongadas não estruturadas com difusão *Fickiana* a uma fase de micelas alongadas estruturadas superdifusivas.

Com essa informações montamos um diagrama de fases  $P_{\parallel} - T$  para esse sistema mostrado na figura 26(a). As regiões onde foram encontradas as diferentes estruturas *self-assembled* são mostradas. Além disso, esse sistema apresenta uma região onde a difusão é anômala, ou seja, onde o coeficiente de difusão translacional cresce com o aumento da densidade. Esse comportamento pode ser melhor observado na figura 26(b) que mostra o coeficiente de difusão em função de  $\rho$ .

## 4.2 Conclusão

Nesse trabalho estudamos um sistema de dímeros Janus confinados entre placas lisas onde cada dímero é formada por um monômero do tipo A (anômalo) e um do tipo B. O estudo desse tipo de sistema é de extrema relevância para a fabricação de novos materiais que se utilizem do confinamento para o controle de formação de estruturas *self-assembled*.

Observamos a formação de uma rica variedade de estruturas de aglomerados e micelas. Dentre essas estruturas observamos a formação de aglomerados TA3/4 em baixas densidades e micelas alongadas não observadas no sistema não confinado.

Além disso, em altas densidades observamos a formação de micelas alongadas

estruturadas (SEM) que apresentam regime superdifusivo. Esse regime acontece porque as linhas formadas previnem a colisão entre os dímeros e permitem que eles difundam livremente nessas linhas. Esse comportamento foi associado a competição entre duas escalas de interação. Esse sistema também apresenta anomalia da difusão onde o coeficiente de difusão translacional cresce com o aumento da densidade.

### 4.3 Resumo do Capítulo

Nesse capítulo discutimos os resultados obtidos em nosso estudo de dímeros Janus confinados entre placas lisas. Apresentamos e discutimos as diferentes estruturas *self-assembled* formadas nesse sistema. Uma dessas estruturas, a SEM, não havia sido observada no sistema *bulk* e apresenta alta estruturação e um comportamento superdifusivo.

O regime superdifusivo foi relacionado com a competição entre duas escalas de interação do potencial  $U^{AA}$ . Além disso, foi observado anomalia na difusão.

Os resultados desse trabalho foram publicados na ref. (128).

# Referências

- 1 FRANZESE, G.; BIANCO, V.; ISKROV, S. Water at interface with proteins. *Food Biophys*, v. 6, p. 186–198, 2011.
- 2 CHEN, S. et al. Observation of fragile-to-strong dynamic crossover in protein hydration water. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 9012–9016, 2003.
- 3 KUMAR, P. et al. Glass transition in biomolecules and the liquid-liquid critical point of water. *Phys. Rev. Letters*, v. 97, p. 177802, 2006.
- 4 FALLAH-ARAGUI, A. et al. Enhanced chemical synthesis at soft interfaces: A universal reaction-adsorption mechanism in microcompartments. *Phys. Rev. Letters*, v. 112, p. 028301, 2014.
- 5 CHAPLIN, M. *Water Structure and Science*. 2015. Disponível em: <<http://www1.lsbu.ac.uk/water/index.html>>.
- 6 BOYARKIN, O. V. et al. Accurate bond dissociation energy of water determined by triple-resonance vibrational spectroscopy and ab initio calculations. *Chem. Phys. Lett*, v. 568-569, p. 14–20, 2013.
- 7 SURESH, S. J.; NAIK, V. M. Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data. *Chem. Phys.*, v. 113, p. 9727–9732, 2000.
- 8 CHAPLIN, M. F. *Structuring and behaviour of water in nanochannels and confined dsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes*. [S.l.]: L. Dunne and G. Manos, Ed. Springer, 2009.
- 9 WERMET, P. et al. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, v. 304, p. 995–999, 2004.
- 10 HEAD-GORDON, T.; JOHNSON, M. E. Tetrahedral structure or chains for liquid water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 103, p. 7973–7977, 2006.
- 11 BARTHA, F. et al. Analysis of weakly bound structures: hydrogen bond and the electron density in a water dimer. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v. 666-667, p. 117–122, 2003.
- 12 SALCEDO, E. et al. Core-softened fluids, water-like anomalies, and the liquid-liquid critical points. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 135, n. 4, p. 044517, 2011.
- 13 JRFALA, N. M. B.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic, structural, and excess entropy anomalies for core-softened potentials. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 135, n. 10, p. 104507, 2011.
- 14 SILVA, J. N. D. et al. Effects of the attractive interactions in the thermodynamic, dynamic, and structural anomalies of a two length scale potential. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 133, n. 24, p. 244506, 2010.

- 15 THURN, H.; RUSKA, J. Change of bonding system in liquid seltzer alloys as shown by density measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 22, n. 2, p. 331–343, 1976.
- 16 ANGELL, C.; KANNO, H. Density maxima in high-pressure supercooled water and liquid silicon dioxide. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 193, n. 4258, p. 1121–1122, 1976.
- 17 ANGELL, C. et al. Water and its anomalies in perspective: tetrahedral liquids with and without liquid–liquid phase transitions. invited lecture. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1559–1566, 2000.
- 18 SHARMA, R.; CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. Entropy, diffusivity, and structural order in liquids with waterlike anomalies. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 125, n. 20, p. 204501, 2006.
- 19 SHELL, M. S.; DEBENEDETTI, P. G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Molecular structural order and anomalies in liquid silica. *Physical Review E*, APS, v. 66, n. 1, p. 011202, 2002.
- 20 POOLE, P. H.; HEMMATI, M.; ANGELL, C. A. Comparison of thermodynamic properties of simulated liquid silica and water. *Physical review letters*, APS, v. 79, n. 12, p. 2281, 1997.
- 21 SASTRY, S.; ANGELL, C. A. Liquid–liquid phase transition in supercooled silicon. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 11, p. 739–743, 2003.
- 22 ANGELL, C.; FINCH, E.; BACH, P. Spin–echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20 °C. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 65, n. 8, p. 3063–3066, 1976.
- 23 NETZ, P. A. et al. Static and dynamic properties of stretched water. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 115, n. 1, p. 344–348, 2001.
- 24 WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, v. 156, p. 11–24, 2010.
- 25 BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Haz. Mat.*, B97, p. 219–243, 2003.
- 26 CHERUKURI, P. et al. Near-infrared fluorescence microscopy of single-walled carbon nanotubes in phagocytic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, p. 15638, 2004.
- 27 BIANCO, A. et al. Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes. *Chem. Comm.*, v. 10, p. 571, 2005.
- 28 GELB, L. D. et al. Phase separation in confined systems. *Rep. Prog. Phys.*, v. 62, p. 1573, 2006.
- 29 DEVILLE, S. et al. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, v. 317, p. 515, 2006.
- 30 WANG, Z. et al. Liquid–liquid phase transition and its phase diagram in deeply-cooled heavy water confined in a nanoporous silica matrix. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 6, p. 2009–2014, 2015.

- 31 BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. *Atlas of zeolite framework types*. [S.l.]: Elsevier, 2007.
- 32 EBBESEN, T. W. Production and purification of carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, Boca Raton, FL: CRC, p. 139–162, 1997.
- 33 BECK, J. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.
- 34 GELB, L. D. et al. Phase separation in confined systems. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 62, n. 12, p. 1573, 1999.
- 35 ZANGI, R.; MARK, A. E. Bilayer ice and alternate liquid phases of confined water. *J. Chem. Phys.*, v. 119, p. 1694, 2003.
- 36 ZANGI, R.; MARK, A. E. Monolayer ice. *Physical review letters*, APS, v. 91, n. 2, p. 025502, 2003.
- 37 KROTT, L. et al. Effects of confinement on anomalies and phase transitions of core-softened fluids. *J. Chem. Phys.*, v. 142, p. 134502, 2015.
- 38 GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Phase transitions induced by nanoconfinement in liquid water. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 5, p. 050603, 2009.
- 39 KÖHLER, M. H.; SILVA, L. B. da. Size effects and the role of density on the viscosity of water confined in carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 645, p. 38–41, 2016.
- 40 GALLO, P.; RAPINESI, M.; ROVERE, M. Confined water in the low hydration regime. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 117, n. 1, p. 369–375, 2002.
- 41 GALLO, P.; ROVERE, M.; CHEN, S. Water confined in mcm-41: a mode coupling theory analysis. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 24, n. 6, p. 064109, 2012.
- 42 GALLO, P.; ROVERE, M.; CHEN, S.-H. Dynamic crossover in supercooled confined water: understanding bulk properties through confinement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 4, p. 729–733, 2010.
- 43 NANOK, T. et al. Structure and dynamics of water confined in single-wall nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 113, n. 10, p. 2103–2108, 2008.
- 44 KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Model of waterlike fluid under confinement for hydrophobic and hydrophilic particle-plate interaction potentials. *Phys. Rev. E*, v. 89, p. 012110, 2014.
- 45 BORDIN, J. R.; KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Surface phase transition in anomalous fluid in nanoconfinement. *J. Phys. Chem. C.*, v. 118, p. 9497–9506, 2014.
- 46 GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; BENEDETTI, P. G. D. Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates. *Phys. Rev. E*, v. 73, p. 041604, 2006.

- 47 KOGA, K.; ZENG, X. C.; TANAKA, H. Freezing of confined water: A bilayer ice phase in hydrophobic nanopores. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 5263, 1997.
- 48 KOGA, K. et al. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature(london)*, v. 412, p. 802, 2001.
- 49 IYAMA, T. et al. An ordered water molecular assembly structure in a slit-shaped carbon nanospace. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 99, n. 25, p. 10075–10076, 1995.
- 50 IYAMA, T. et al. Study of the structure of a water molecular assembly in a hydrophobic nanospace at low temperature with in situ x-ray diffraction. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 274, n. 1-3, p. 152–158, 1997.
- 51 FINDENEGG, G. H. et al. Freezing and melting of water confined in silica nanopores. *ChemPhysChem*, v. 9, p. 2651–2659, 2008.
- 52 JÄHNERT, S. et al. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. *Phys Chem. Chem. Phys.*, v. 10, p. 6039–6051, 2008.
- 53 MOORE, E. B.; ALLEN, J. T.; MOLINERO, V. Liquid-ice coexistence below the melting temperature for water confined in hydrophilic and hydrophobic nanopores. *J. Phys. Chem.*, v. 116, p. 7507–7514, 2012.
- 54 MORISHIGE, K.; KAWANO, K. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 4867, 1999.
- 55 STAPF, S.; KIMMICH, R. Molecular dynamics in confined monomolecular layers. a field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry study of liquids in porous glass. *J. Chem. Phys.*, v. 103, p. 2247, 1995.
- 56 STEYTLER, D. C.; DORE, J. C. Neutron diffraction study of cubic ice nucleation in a porous silica network. *J. Phys. Chem.*, v. 87, p. 2458–2459, 1983.
- 57 LIU, E. et al. Neutron diffraction and nmr relaxation studies of structural variation and phase transformations for water/ice in sba-15 silica: I. the over-filled case. v. 18, p. 10009–10028, 2006.
- 58 OVERLOOP, K.; VANGERVEN, L. Freezing phenomena in adsorbed water as studied by nmr. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, Elsevier, v. 101, n. 2, p. 179–187, 1993.
- 59 MORISHIGE, K.; NOBUOKA, K. X-ray diffraction studies of freezing and melting of water confined in a mesoporous adsorbent (mcm-41). *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 107, n. 17, p. 6965–6969, 1997.
- 60 BAKER, J.; DORE, J. C.; BEHRENS, P. Nucleation of ice in confined geometry. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 101, n. 32, p. 6226–6229, 1997.
- 61 HUMMER, G.; RASAIHA, J. C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, Nature Publications, v. 414, p. 188, 2001.

- 62 MAJUNDER, M. M. et al. Enhanced flow in carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publications, v. 438, p. 44, 2005.
- 63 HOLT, J. K. et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, AAAS Publications, v. 312, p. 1034, 2006.
- 64 QIN, X. Q. et al. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 11, p. 2173, 2010.
- 65 ULISSI, Z. W. et al. Carbon nanotubes as molecular conduits: advances and challenges for transport through isolated sub-2 nm pores. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 2, n. 22, p. 2892–2896, 2011.
- 66 LEE, K. P.; LEESE, H.; MATTIA, M. Water flow enhancement in hydrophilic nanochannels. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry Publication, v. 4, p. 2621, 2012.
- 67 WILSON, S. T. et al. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 104, n. 4, p. 1146–1147, 1982.
- 68 MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite structure types. *Zeolites*, v. 12, n. 5, p. 1–195, 1992.
- 69 ALABARSE, F. G. et al. Alpo4-54–alpo4-8 structural phase transition and amorphization under high pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 14, p. 7771–7779, 2015.
- 70 JR, J. W. R.; SMITH, J. V.; PLUTH, J. J. Theoretical nets with 18-ring channels: enumeration, geometrical modeling, and neutron diffraction study of aluminophosphate 54. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 93, n. 25, p. 8212–8219, 1989.
- 71 ALABARSE, F. G. et al. Freezing of water confined at the nanoscale. *Phys. Rev. Letters*, v. 109, p. 035701, 2012.
- 72 GALLO, P.; ROVERE, M.; CHEN, S. Anomalous dynamics of water confined in mcm-41 at different hydrations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 22, n. 28, p. 284102, 2010.
- 73 KUMAR, P. et al. Thermodynamics, structure, and dynamics of water confined between hydrophobic plates. *Physical Review E*, APS, v. 72, n. 5, p. 051503, 2005.
- 74 HAN, S.; KUMAR, P.; STANLEY, H. E. Absence of a diffusion anomaly of water in the direction perpendicular to hydrophobic nanoconfining walls. *Physical Review E*, APS, v. 77, n. 3, p. 030201, 2008.
- 75 ROH, K.-H.; MARTIN, D. C.; LAHANN, J. Biphasic janus particles with nanoscale anisotropy. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 10, p. 759–763, 2005.
- 76 KLAPP, S. H. Collective dynamics of dipolar and multipolar colloids: From passive to active systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Elsevier, v. 21, p. 76–85, 2016.
- 77 LIU, Y. et al. Self assembly of janus ellipsoids. *Langmuir*, ACS Publications, v. 28, n. 1, p. 3–9, 2011.

- 78 WHITELAM, S.; BON, S. A. Self-assembly of amphiphilic peanut-shaped nanoparticles. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 132, n. 7, p. 074901, 2010.
- 79 MUNAÒ, G. et al. Structure and phase behavior of colloidal dumbbells with tunable attractive interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 47, p. 20590–20599, 2013.
- 80 MUNAO, G. et al. Phase separation and self-assembly of colloidal dimers with tunable attractive strength: from symmetrical square-wells to janus dumbbells. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 29, p. 5269–5279, 2014.
- 81 BORDIN, J. R. Waterlike features, liquid–crystal phase and self-assembly in janus dumbbells. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 459, p. 1–8, 2016.
- 82 BORDIN, J. R.; KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Self-assembly and water-like anomalies in janus nanoparticles. *Langmuir*, ACS Publications, v. 31, n. 31, p. 8577–8582, 2015.
- 83 CASAGRANDE, C. et al. “janus beads”: realization and behaviour at water/oil interfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 9, n. 3, p. 251, 1989.
- 84 TALAPIN, D. V. et al. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem. Rev*, ACS Publications, v. 110, n. 1, p. 389–458, 2010.
- 85 ELSUKOVA, A. et al. Structure, morphology, and aging of ag–fe dumbbell nanoparticles. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 208, n. 10, p. 2437–2442, 2011.
- 86 TU, F.; PARK, B. J.; LEE, D. Thermodynamically stable emulsions using janus dumbbells as colloid surfactants. *Langmuir*, ACS Publications, v. 29, n. 41, p. 12679–12687, 2013.
- 87 WALTHER, A.; MÜLLER, A. H. Janus particles. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 4, p. 663–668, 2008.
- 88 WALTHER, A.; MULLER, A. H. Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 113, n. 7, p. 5194–5261, 2013.
- 89 ZHANG, J.; LUIJTEN, E.; GRANICK, S. Toward design rules of directional janus colloidal assembly. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews, v. 66, p. 581–600, 2015.
- 90 BICKEL, T.; ZECUA, G.; WÜRGER, A. Polarization of active janus particles. *Physical Review E*, APS, v. 89, n. 5, p. 050303, 2014.
- 91 AO, X. et al. Diffusion of chiral janus particles in a sinusoidal channel. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 109, n. 1, p. 10003, 2015.
- 92 YIN, Y.; LU, Y.; XIA, Y. A self-assembly approach to the formation of asymmetric dimers from monodispersed spherical colloids. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 123, n. 4, p. 771–772, 2001.

- 93 SINGH, V. et al. Heterogeneous gas-phase synthesis and molecular dynamics modeling of janus and core-satellite si-ag nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 25, p. 13869–13875, 2014.
- 94 LU, Y. et al. Synthesis and self-assembly of au@ sio2 core- shell colloids. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 2, n. 7, p. 785–788, 2002.
- 95 YOON, K. et al. Asymmetric functionalization of colloidal dimer particles with gold nanoparticles. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 72, p. 9056–9058, 2012.
- 96 LIU, B. et al. Janus non-spherical colloids by asymmetric wet-etching. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 26, p. 3871–3873, 2009.
- 97 MORISHITA, T. Anomalous diffusivity in supercooled liquid silicon under pressure. *Physical Review E*, APS, v. 72, n. 2, p. 021201, 2005.
- 98 SASTRY, S.; ANGELL, C. A. Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 11, p. 739–743, 2003.
- 99 BORDIN, J. R.; KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Self-assembly and water-like anomalies in janus nanoparticles. *Langmuir*, ACS Publications, v. 31, n. 31, p. 8577–8582, 2015.
- 100 OLIVEIRA, A. B. de; BARBOSA, M. C.; NETZ, P. A. Interplay between structure and density anomaly for an isotropic core-softened ramp-like potential. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 386, n. 2, p. 744–747, 2007.
- 101 OLIVEIRA, A. B. de; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. Which mechanism underlies the water-like anomalies in core-softened potentials? *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, Springer, v. 64, n. 3, p. 481–486, 2008.
- 102 OLIVEIRA, A. B. de et al. Liquid crystal phase and waterlike anomalies in a core-softened shoulder-dumbbells system. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 132, n. 16, p. 164505, 2010.
- 103 GAVAZZONI, C. et al. The role of the anisotropy on the solid-fluid phase transition in core-softened shoulder-dumbbells systems. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 140, n. 15, p. 154502, 2014.
- 104 NETZ, P. A. et al. Phase diagram and waterlike anomalies in core-softened shoulder-dumbbell complex fluids. In: *Thermodynamics-Physical Chemistry of Aqueous Systems*. [S.l.]: InTech, 2011.
- 105 KIM, M. P.; YI, G.-R. Nanostructured colloidal particles by confined self-assembly of block copolymers in evaporative droplets. *Frontiers in Materials*, Frontiers, v. 2, p. 45, 2015.
- 106 ROSENTHAL, G.; KLAPP, S. H. Micelle and bilayer formation of amphiphilic janus particles in a slit-pore. *International journal of molecular sciences*, Molecular Diversity Preservation International, v. 13, n. 8, p. 9431–9446, 2012.

- 107 ROSENTHAL, G.; KLAPP, S. H. Ordering of amphiphilic janus particles at planar walls: A density functional study. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 134, n. 15, p. 154707, 2011.
- 108 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959.
- 109 GUNSTEREN, W. F. van; BERENDSEN, H. J. Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 29, n. 9, p. 992–1023, 1990.
- 110 RYCKAERT, J.-P.; CICCOTTI, G.; BERENDSEN, H. J. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 23, n. 3, p. 327–341, 1977.
- 111 HESS, B. et al. Lincs: a linear constraint solver for molecular simulations. *Journal of computational chemistry*, Citeseer, v. 18, n. 12, p. 1463–1472, 1997.
- 112 GUNSTEREN, W. V.; BERENDSEN, H. Algorithms for macromolecular dynamics and constraint dynamics. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 34, n. 5, p. 1311–1327, 1977.
- 113 BERENDSEN, H. J. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- 114 NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulation in canonical ensemble. *Mol. Phys.*, v. 52, p. 255, 1984.
- 115 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 1695, 1985.
- 116 BERENDSEN, H. J.; SPOEL, D. van der; DRUNEN, R. van. Gromacs: a message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 91, n. 1, p. 43–56, 1995.
- 117 LINDAHL, E.; HESS, B.; SPOEL, D. V. D. Gromacs 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. *Molecular modeling annual*, Springer, v. 7, n. 8, p. 306–317, 2001.
- 118 SPOEL, D. V. D. et al. Gromacs: fast, flexible, and free. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 26, n. 16, p. 1701–1718, 2005.
- 119 GUILLOT, B. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *J. Mol. Liq.*, v. 101, p. 219–260, 2002.
- 120 VEGA, C.; ABASCAL, J. L. F. Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 19663–19688, 2011.
- 121 ABASCAL, J. L. F.; VEGA, C. A general purpose model for condensed phases of water. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 234505, 2005.
- 122 KOH, C. A. et al. Experimental and computer simulation studies of the removal of carbon dioxide from mixtures with methane using alpo<sub>4</sub>-5 and mcm-41. *Langmuir*, v. 15, p. 6043–6049, 1999.

- 123 DEMONTIS, P. et al. The behaviour of water confined in zeolites: molecular dynamics simulations versus experiment. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 22, n. 28, p. 284106, 2010.
- 124 DEMONTIS, P.; GULÍN-GONZÁLEZ, J.; SUFFRITTI, G. B. Water adsorbed in alpo4-5 and ssz-24 studied by molecular dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. enhancement-factor-experimental-simulation-water-2011.pdf20, p. 11100–11109, 2012.
- 125 ZHENG, Y.-g. et al. Water diffusion inside carbon nanotubes: mutual effects of surface and confinement. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 2, p. 964–971, 2012.
- 126 FOGARTY, A. C. et al. Origins of the non-exponential reorientation dynamics of nanoconfined water. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 141, n. 18, p. 18C523, 2014.
- 127 GAVAZZONI, C. et al. Structure and mobility of water confined in alpo 4 -54 nanotubes. *J. Chem. Phys.*, v. 146, p. 234509, 2017.
- 128 KROTT, L. B.; GAVAZZONI, C.; BORDIN, J. R. Anomalous diffusion and diffusion anomaly in confined janus dumbbells. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 145, n. 24, p. 244906, 2016.
- 129 KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Anomalies in a waterlike model confined between plates. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 138, n. 8, p. 084505, 2013.
- 130 KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. Model of waterlike fluid under confinement for hydrophobic and hydrophilic particle-plate interaction potentials. *Physical Review E*, APS, v. 89, n. 1, p. 012110, 2014.
- 131 BORDIN, J. R.; KROTT, L. B.; BARBOSA, M. C. High pressure induced phase transition and superdiffusion in anomalous fluid confined in flexible nanopores. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 141, n. 14, p. 144502, 2014.

# Anexos

# ANEXO A – Comandos do Pacote GROMACS

Nesse apêndice descrevemos em detalhes algumas ferramentas do pacote GROMACS utilizadas nesse trabalho. As informações aqui apresentadas foram retiradas do manual do GROMACS e podem ser vistas na íntegra no site <http://www.gromacs.org/>.

## A.1 genbox

O comando `genbox` pode fazer três coisas:

1. Criar uma caixa com o solvente especificado. Para isso precisamos especificar o solvente e os vetores da caixa de simulação.
2. Solvatar uma configuração de soluto tal como proteínas ou, no caso deste trabalho, a matriz de fosfato de alumínio. Para isso precisamos especificar a configuração a ser solvatada e o solvente.
3. Inserir um determinado número de moléculas extras em posições aleatórias. Para isso precisamos especificar o número de moléculas a serem inseridas e o tipo de molécula.

## A.2 g\_energy

Esse comando extrai componentes de energia de um arquivo de energia gerado na simulação. Nesse trabalho este comando foi utilizado para obter a energia total, cinética e potencial do sistema com a finalidade de verificar se o sistema está em equilíbrio.

## A.3 g\_msd

Esse comando é utilizado para o cálculo do deslocamento quadrático médio, MSD, de um grupo de átomos a partir de uma dada configuração inicial. Também podemos obter o coeficiente de difusão,  $D$ , do sistema que é calculado através de um *fit* linear do MSD ( $D \cdot t + c$ ).

O MSD pode ser obtido para todo o sistema, para um grupo de moléculas ou para um grupo de átomos e pode ser calculado em uma direção, num plano ou em todas as direções.

## A.4 make\_ndx

É comum em simulações queremos analisar como um grupo específico se comporta e para isso é necessário definirmos que átomo ou molécula faz parte de que grupo.

Esse comando cria um arquivo que contém todos os grupos requeridos e que partículas ou moléculas pertencem a cada grupo. Nesse trabalho esse comando foi utilizado para criar grupos para os oxigênios da água, os hidrogênios da água, para a água como um todo, para a matriz confinante, etc.

## A.5 trjconv

Esse comando pode converter os arquivos de trajetória obtidos da simulação de várias maneiras:

1. Converter de um formato a outro;
2. Selecionar um conjunto de átomos ou moléculas;
3. Mudar a representação de periodicidade;
4. Manter moléculas unidas;
5. Centralizar átomos e moléculas na caixa;
6. Reduzir o número de *frames*;
7. Cortar a trajetória em pequenas subtrajetórias;
8. Selecionar *frames*;

Nesse trabalho esse comando foi utilizado para gerar filmes da evolução temporal do sistema, para centralizar as moléculas de água na caixa e para manter as moléculas unidas.

## ANEXO B – Dados Extras

### B.1 Colormaps $\theta - z$

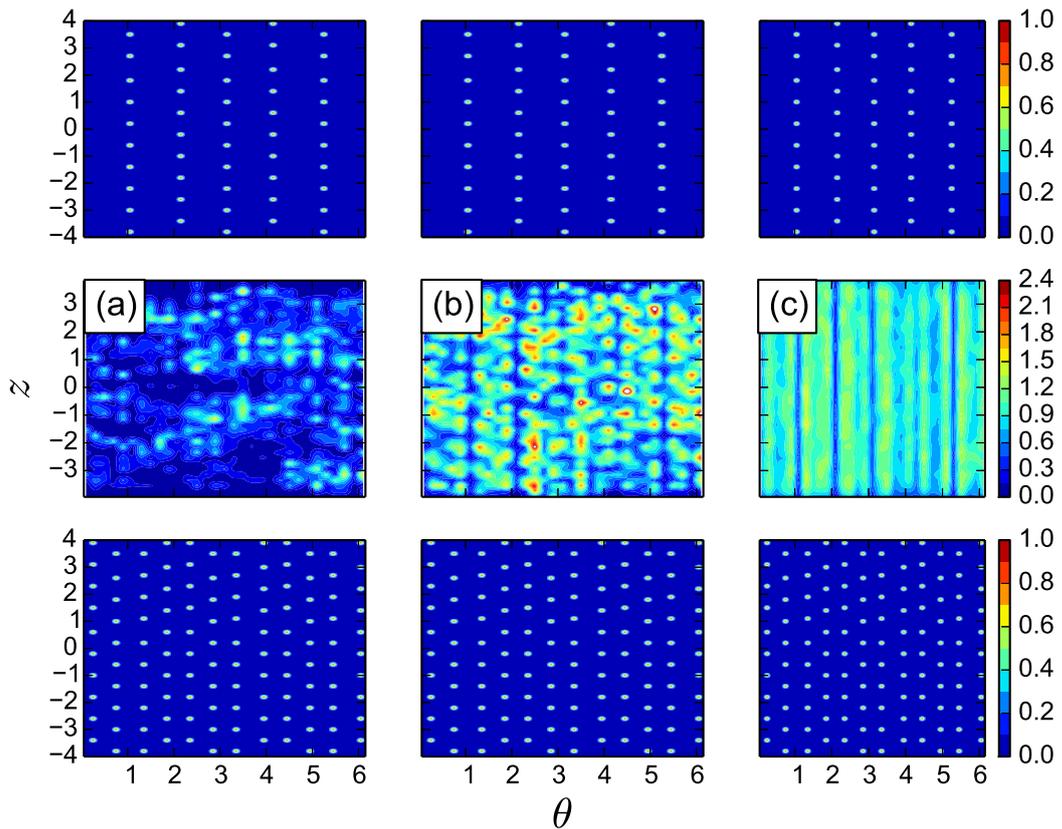


Figura 27 – Mapas de densidade no plano  $\theta - z$  para (a)  $N = 50$ , (b)  $N = 180$  e (c)  $N = 299$  para  $T = 173\text{K}$ . Os quadros superiores representam as posições dos alumínio e os inferiores a posição dos oxigênios do nanotubo. As regiões em vermelho representam alta probabilidade de se encontrar moléculas de água e as azuis baixa probabilidade de se encontrar moléculas de água

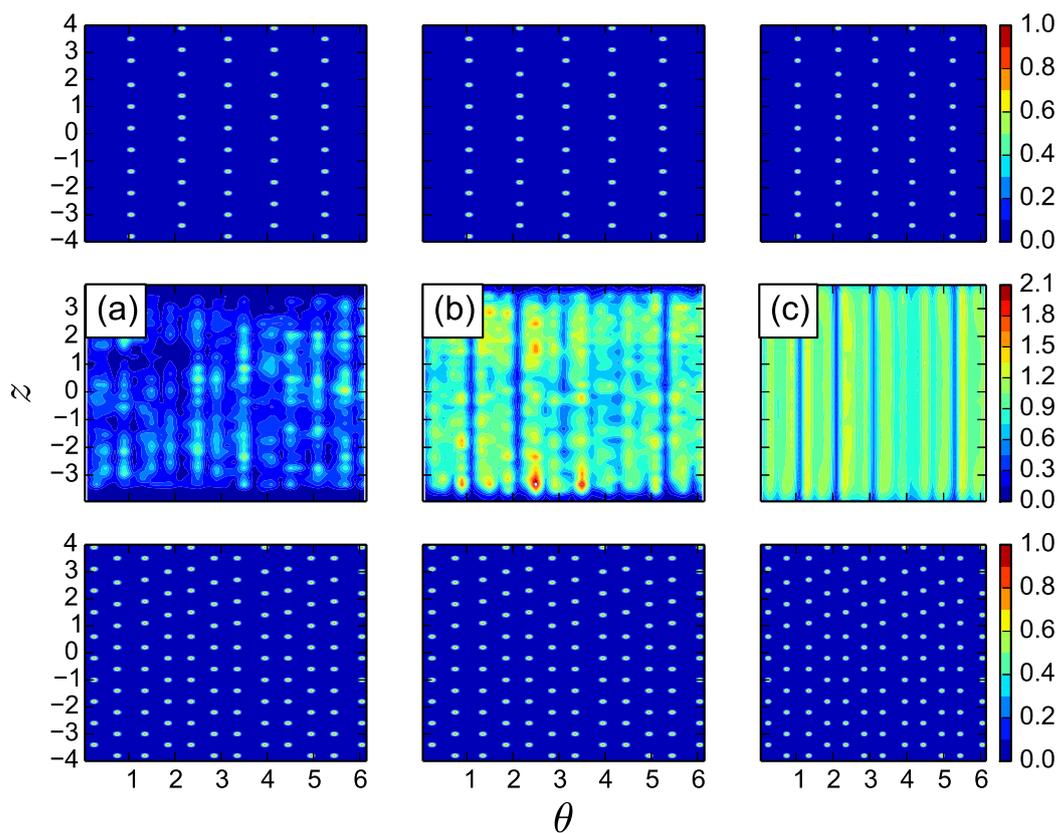


Figura 28 – Mapas de densidade no plano  $\theta - z$  para (a)  $N = 50$ , (b)  $N = 180$  e (c)  $N = 299$  para  $T = 235\text{K}$ . Os quadros superiores representam as posições dos alumínio e os inferiores a posição dos oxigênios do nanotubo. As regiões em vermelho representam alta probabilidade de se encontrar moléculas de água e as azuis baixa probabilidade de se encontrar moléculas de água

## B.2 Função de autocorrelação rotacional

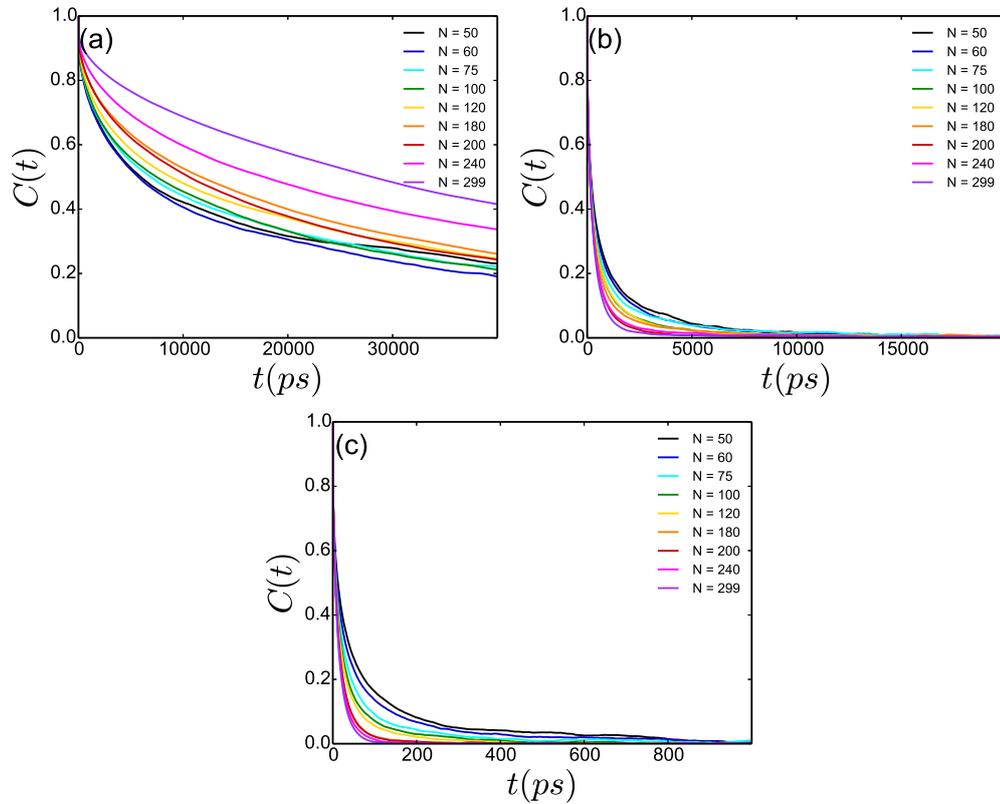


Figura 29 – Função de autocorrelação rotacional para (a)  $T = 173\text{K}$ , (b)  $T = 235\text{K}$  e (c)  $T = 293\text{K}$  para todos os valores de  $N$  estudados.

$N$	$T = 173\text{K}$		$T = 235\text{K}$		$T = 235\text{K}$	
	$a_1$	$a_2$	$a_1$	$a_2$	$a_1$	$a_2$
50	0.44867	0.398246	0.23372	0.50723	0.165063	0.517818
60	0.49272	0.359193	0.22254	0.50396	0.189817	0.515890
75	0.53197	0.323523	0.15206	0.57083	0.155886	0.564028
100	0.56030	0.295703	0.20424	0.55812	0.177886	0.583738
120	0.57150	0.294135	0.21130	0.55563	0.206492	0.574005
180	0.63166	0.240814	0.11901	0.63642	0.299576	0.525371
200	0.61065	0.262668	0.21541	0.58877	0.331719	0.500000
240	0.68475	0.206517	0.11435	0.67029	0.422199	0.429097
299	0.80595	0.112548	0.13361	0.67705	0.553717	0.318417

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na equação  $C = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$

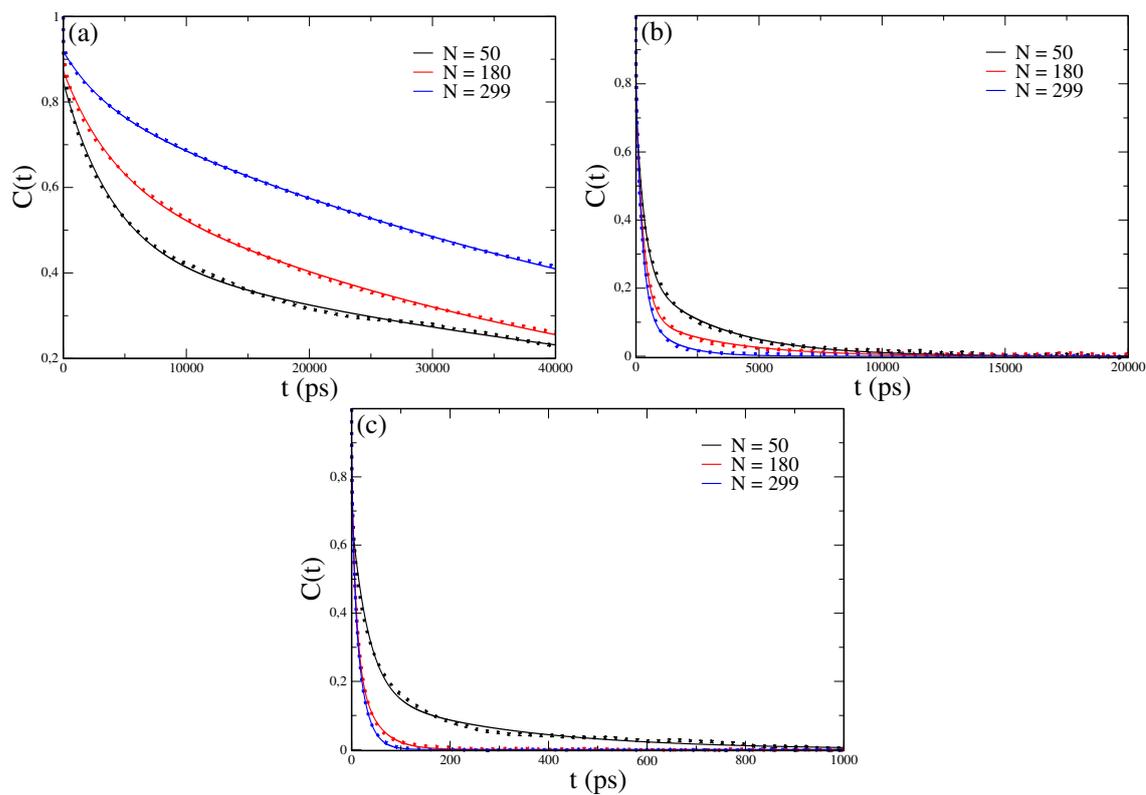


Figura 30 – *Fit* da função de autocorrelação rotacional para (a)  $T = 173\text{K}$ , (b)  $T = 235\text{K}$  e (c)  $T = 293\text{K}$  para diferentes valores de  $N$ . Pontos representam a função original e a linha sólida representa o *fit* usando a equação  $C = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$