

Tássylla Oliveira Fonseca

Diagrama de fases do modelo de Gás de Rede Associativo bidimensional confinado

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Marcia Cristina Bernades Barbosa (IF-UFRGS) e sob coorientação do Prof. Dr. Alan Barros de Oliveira (Defis-UFOP), como preenchimento parcial dos pré-requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Dra. Marcia C. Bernades Barbosa

Coorientador: Dr. Alan Barros de Oliveira

Porto Alegre
Rio Grande do Sul - Brasil
2021

Agradecimentos

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Mesmo a água tendo fundamental importância para a existência e manutenção da vida no planeta, há ainda algumas de suas propriedades que são pouco compreendidas. Alguns estudos indicam que pode haver algo interessante ocorrendo na região super resfriada do diagrama de fases da água, o que poderia estar relacionado ao teórico segundo ponto crítico supostamente presente nessa região. Sendo a detecção experimental das duas fases líquidas uma tarefa difícil, experimentos têm sido feitos recentemente com o objetivo de observar as duas fases em um sistema confinado. O uso de sistemas confinados para testar hipóteses para sistemas não confinados esbarra em alguns obstáculos. A física do sistema confinado seria a mesma do não confinado? Qual seria o limite de confinamento no qual os comportamentos físicos convergiriam? A resposta para essas duas questões não é simples, mas fundamental para a separação de propriedades características do confinamento, de propriedades universais.

Afim de explorar como a temperatura de transição da água confinada depende da natureza da parede confinante e do tamanho do confinamento, e conseqüentemente como é afetado o diagrama de fases da água no plano potencial químico vs. temperatura, além da quantificação da frustração estrutural, utilizamos um modelo mínimo, um modelo Gás de Rede Associativo em duas dimensões para o confinamento.

O confinamento hidrofóbico além de apresentar as fases observadas no sistema não confinado, induz o surgimento de uma nova fase onde há gás em contato com as paredes, enquanto uma fase líquida é estabelecida nas camadas centrais, a fase “*dewetting*”. Mesmo para distâncias muito pequenas entre as duas paredes, nenhuma transição de secagem está presente. Além disso, o fluido confinado exibe uma temperatura crítica líquido-líquido que aumenta com o aumento da distância entre as paredes confinantes, mas que não alcança o valor do *bulk*.

No confinamento hidrofílico, a fase LDL sofre interferência das paredes atrativas, é então suprimida e dá lugar à fase ILDL, do inglês “*interfered LDL*”. Atuando como um potencial químico mais elevado, as paredes atrativas favorecem o enchimento precoce da rede à $\bar{\mu}$ destacadamente baixos, levando ao surgimento de uma nova fase que molha completamente as camadas de contato enquanto as camadas centrais estão na fase gasosa, a fase *wetting*. Nenhuma transição de umidescimento é observada e o comportamento do sistema não confinado não é recuperado.

Palavras-chave: água, rede, confinada, depleção, umidescimento

Abstract

Even water having fundamental importance for the existence and maintenance of life on the planet, there are still some of its properties that are poorly understood. Some studies indicate that there may be something interesting occurring in the supercooled region of the water phase diagram, which could be related to the theoretical second critical point supposedly present in that region.

Since the experimental detection of the two liquid phases is a difficult task, experiments have been done recently with the objective of observing the two phases in a confined system. The use of confined systems to test hypotheses for unconfined systems comes up against some obstacles. Would the confined system physics be the same as the unconfined? What would be the limit of confinement in which the physical behaviors would converge? The answer to these two questions is not simple, but fundamental to the separation of properties characteristic of confinement, of universal properties.

In order to explore how the transition temperature of the confined water depends on the nature of the confining wall and the confinement size, and consequently how the phase diagram of water in the chemical potential plane is affected. temperature, in addition to the quantification of structural frustration, we used a minimum model, a two-dimensional Associating Lattice Gas model for confinement.

Hydrophobic confinement, in addition to presenting the phases observed in the unconfined system, induces the emergence of a new phase where there is gas in contact with the walls, while a liquid phase is established in the central layers, the “dewetting” phase. Even for very small distances between the two walls, no drying transition is present. In addition, the confined fluid exhibits a critical liquid-liquid temperature that increases with increasing distance between the confined walls, but does not reach the bulk value.

In hydrophilic confinement, the LDL phase suffers interference from the attractive walls, is then suppressed and gives rise to the ILDL phase, from the English “interfered LDL”. Acting as a higher chemical potential, the attractive walls favor the early filling of the lattice at $\bar{\mu}$, especially low, leading to the appearance of a new phase that completely wets the contact layers while the central layers are in the gas phase, the wetting phase. No wetting transition is observed and the behavior of the unconfined system is not recovered.

Keywords: water, lattice, confined, dewetting, wetting.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	A Água	11
1.2	A Água Sob Confinamento	18
2	O MODELO	23
2.1	Gás De Rede Associativo Em Duas Dimensões Para Sistema Não Confinado	23
2.1.1	Diagrama de fases	26
2.2	Gás De Rede Associativo Em Duas Dimensões Para Sistemas Confinados	31
3	METODOLOGIA	35
3.1	A Equação Mestra	35
3.2	Método De Monte Carlo	36
3.2.1	A distribuição de Boltzmann	36
3.2.2	Método de amostragem	36
3.2.3	Processo markoviano	38
3.2.4	Ergodicidade	39
3.2.5	Balanço detalhado	39
3.3	Algoritmo De Metropolis	40
3.4	Detalhes Da Simulação	43
4	CONFINAMENTO HIDROFÓBICO	45
4.1	O Sistema	45
4.2	Diagrama De Fases	46
4.3	Resumo	53
5	CONFINAMENTO HIDROFÍLICO	55
5.1	O Sistema	55
5.2	Diagrama De Fases	56
5.3	Resumo	70
6	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 A Água

A água tem fundamental importância para a manutenção da vida no planeta, e, portanto, falar da relevância dos conhecimentos sobre a água em suas diversas dimensões é falar da sobrevivência da espécie humana, da conservação e do equilíbrio da biodiversidade e das relações de dependência entre seres vivos e ambientes naturais. A existência de vida em nosso planeta está intimamente ligada à ocorrência das mais de 70 anomalias da água. Suas propriedades anômalas são aquelas em que o seu comportamento é muito diferente do que é encontrado em outros líquidos [1].

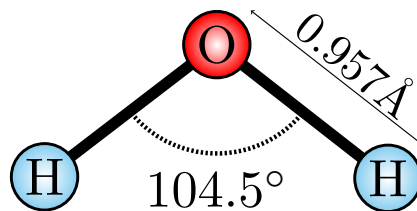


Figura 1 – Representação de uma molécula de água, onde os parâmetros foram calculados para água no estado gasoso. Adaptado de [1].

A molécula de água possui forma em V, sendo composta por dois átomos de hidrogênio que se ligam ao oxigênio através de uma ligação covalente, com distância interatômica O-H de $0,957 \text{ \AA}$ e ângulo H-O-H de $104,5^\circ$ [1] como ilustra a figura 1. Como o oxigênio é altamente eletronegativo, uma estrutura polarizada é formada quando ele se liga aos hidrogênios, favorecendo assim, a realização de ligações de hidrogênio entre moléculas de água. Para que a ligação de hidrogênio ocorra, é preciso que um dos átomos de hidrogênio esteja entre dois átomos de oxigênio, que a distância H-O intermolecular seja de $1,88 \text{ \AA}$ e que o ângulo dessa ligação seja de 162° [2], como mostrado na figura 2. Pode ocorrer formação de até quatro ligações de hidrogênio para cada molécula de água.

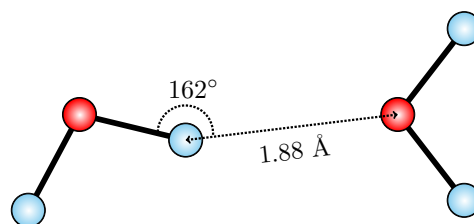


Figura 2 – Parâmetros para ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água. Adaptado de [1].

Dependendo das condições de temperatura e pressão, as moléculas de água podem formar estruturas tetraédricas como mostrado na figura 3. Por sua vez, os tetrâmeros podem se ligar para formar estruturas mais elaboradas, conhecidas como octâmeros bicíclicos, compondo uma extensa rede de ligações.

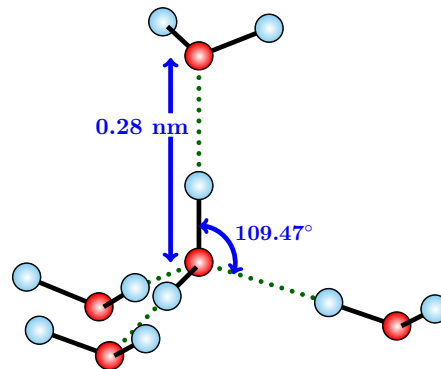


Figura 3 – Representação de um tetrâmero de água formado através de ligações de hidrogênio. Adaptado de [1].

Os octâmeros bicíclicos podem estar organizados em duas configurações possíveis: as moléculas podem formar uma estrutura mais densa e com entropia orientacional maior (figura 4, estrutura A) e uma estrutura menos densa e mais organizada estruturalmente (figura 4, estrutura B). A principal diferença entre as estruturas A e B é o fato de que, na configuração B, os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio entre si, além de interagirem via van der Waals, enquanto que na configuração A, apenas as interações de van der Waals estão presentes entre os tetrâmeros [2]. Essas estruturas competem entre si, formando e quebrando ligações de hidrogênio.

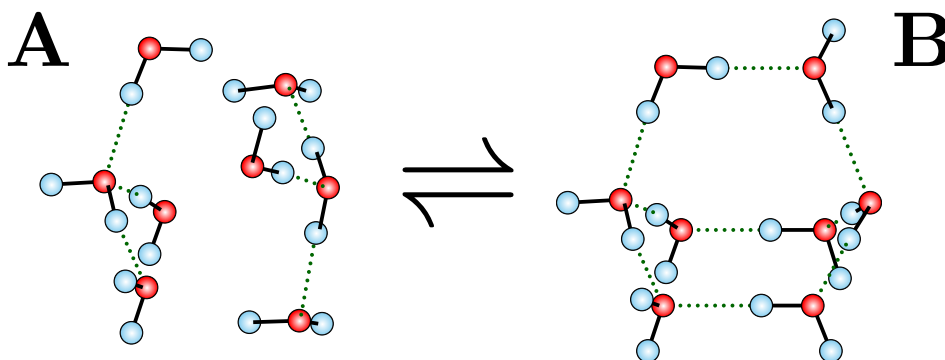


Figura 4 – Octâmeros bicíclicos: na configuração A, os tetrâmeros interagem via van der Waals, enquanto que na configuração B, além dessa interação, os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio. Adaptado de [1].

A figura 5 representa, de forma ilustrativa, como pode ser a forma do potencial efetivo entre tetrâmeros. O mínimo em A representa as interações sem ligações de hidrogênio,

as quais possuem densidade maior que as configurações do estado de energia B, onde são computadas as contribuições das ligações de hidrogênio. Para um sistema à temperatura zero absoluto, o menor mínimo seria com as partículas em (b), ou seja com todas as ligações de hidrogênio feitas. A medida que a temperatura é elevada rompem-se algumas ligações e a água no estado líquido é uma combinação de octâmeros do tipo A e do tipo B.

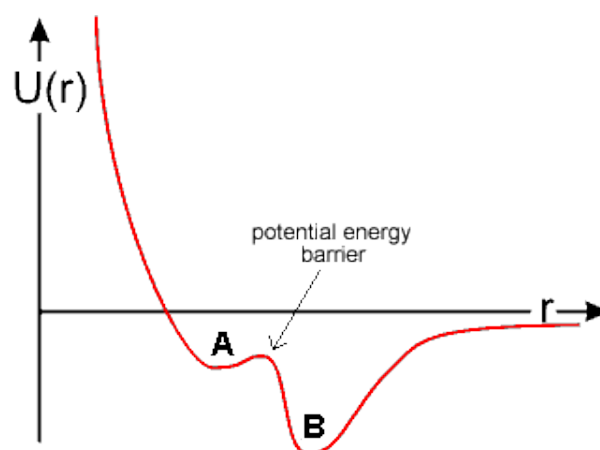


Figura 5 – Potencial de duas escalas entre tetrâmeros [1].

Os octâmeros bicíclicos podem ainda associarem-se compondo estruturas mais complexas, como os conjuntos icosaédricos que podem se interligar com outros através do espaço, figura 6. Essa estrutura icosaédrica pode também ser gerada por uma mistura de

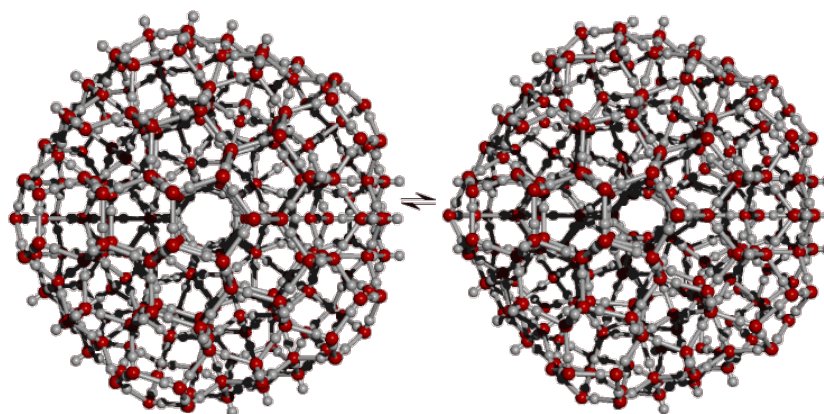


Figura 6 – Esquema mostrando os agrupamentos icosaédricos. A figura da esquerda representa a estrutura icosaédrica de menor densidade, enquanto que a da direita representa a estrutura mais densa. Adaptado de [1].

pentâmeros cíclicos e decâmeros tricíclicos, mostrados na figura 7 [1]. O conjunto dessas estruturas pode formar uma rede dinâmica com estruturas abertas, com um número maior de ligações de hidrogênio e estruturas mais fechadas, sem ligações de hidrogênio, podendo essas serem de alta ou baixa densidade como indicado na figura 6.

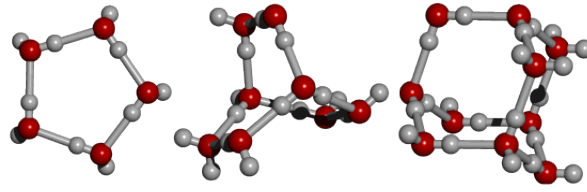


Figura 7 – Esquema de estruturas formadas por moléculas de água. Da esquerda para a direita: pentâmero cíclico, octâmero bicíclico e decâmero tricíclico [1].

Essa flexibilidade para formar inúmeras estruturas diferentes faz com que a água possua um diagrama de fases, pressão versus temperatura, muito rico. Tal diagrama pode ser observado através da figura 8. O diagrama $P - T$ ilustra as fases de gelo cúbico (I_c) e gelo hexagonal (I_h), sendo o gelo cúbico metaestável em relação ao hexagonal, junto com as fases marcadas em números romanos de II a XI, que referem-se às diferentes estruturas que a água pode assumir na fase sólida. As diferentes configurações de gelo reforçam a ideia de competição entre interações que formam ou não ligações de hidrogênio. Além da presença de diferentes fases sólidas a baixas temperaturas e pressões, variando desde $0 < P < 10^{12}$ Pascal, o diagrama de fases da água apresenta também uma fase gasosa para temperaturas $T > 200$ K e baixas pressões, e uma fase líquida para temperaturas e pressões intermediárias.

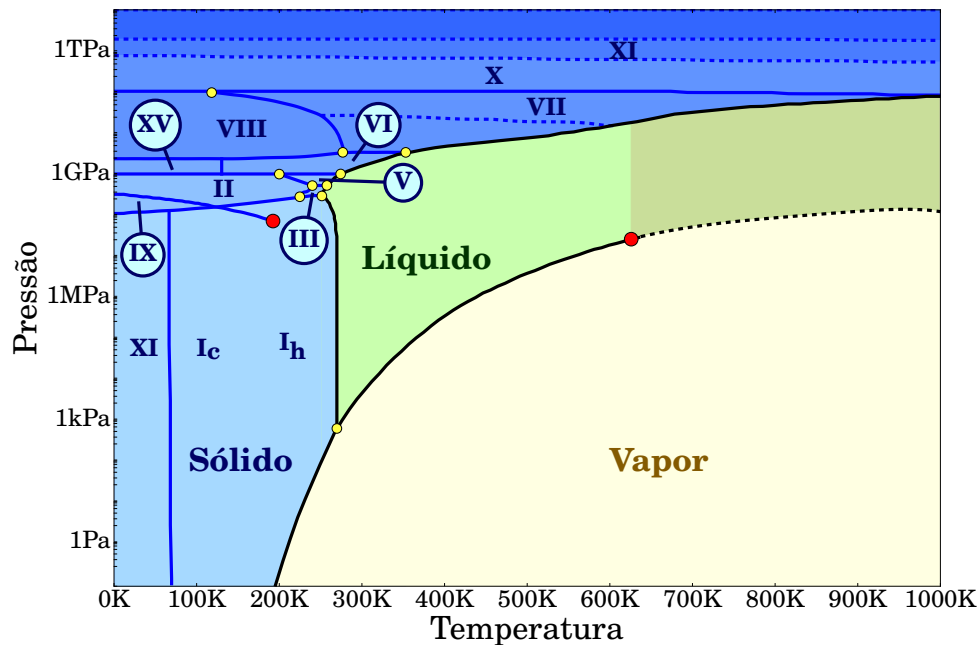


Figura 8 – Representação qualitativa do diagrama de fases da água no plano pressão em função da temperatura. Adaptado de [1].

As diferentes fases são separadas por linhas de transição de fases de primeira ordem,

também chamadas de linhas de coexistência de fases, sendo o ponto onde três linhas de coexistência se unem conhecido como ponto triplo. As linhas azuis e pretas são linhas de transição de fases. A água possui inúmeras fases, assim, seu diagrama de fases apresenta diversos pontos triplos. No diagrama de fases, as linhas de coexistência estão indicadas por linhas sólidas e os pontos triplos por círculos amarelos. O ponto triplo mais citado é o ponto de coexistência das fases líquida, gasosa e sólida, que ocorre para $T_{pt} = 273.16$ K e $P_{pt} = 0.611657$ KPa.

No fim da linha de coexistência das fases líquida e gasosa, para $T_{c1} = 647.096$ K e $P_{c1} = 22.064$ MPa, se localiza o ponto crítico líquido-gás. No diagrama, os pontos críticos são identificados por círculos vermelhos. Esses são pontos nos quais as propriedades de duas fases se tornam indistinguíveis, havendo uma transição contínua entre elas se houver uma pequena variação na pressão ou temperatura. Para temperaturas mais altas que T_{c1} , a água existe em pequenos aglomerados (ou clusters) dispersos em uma fase gasosa [3].

Entre as anomalias da água, uma de muito impacto é o aumento acentuado das funções resposta, como o calor específico e a compressibilidade ao levarmos a temperatura, à 1atm, abaixo de 300K como ilustrado nas figuras 9 e 10, respectivamente.

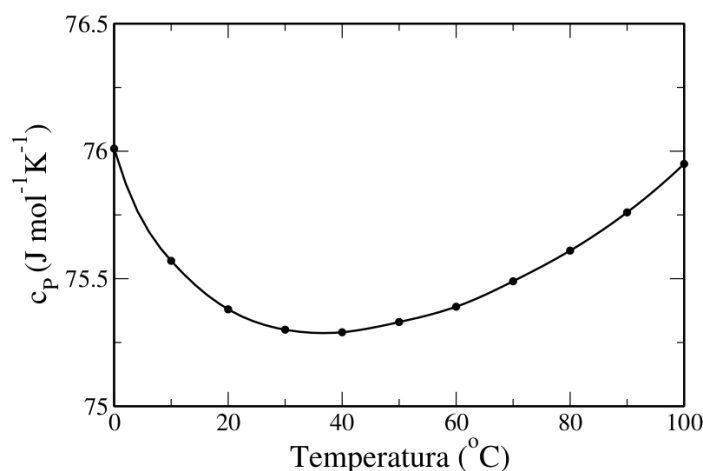


Figura 9 – Calor específico da água em função da temperatura [4].

Esse aumento nas funções resposta pode indicar que na região superfria, abaixo da linha de transição sólido-líquido, haja uma divergência no valor destas funções. Como divergências de funções resposta indicam criticalidade, foi sugerido por Poole *et al.* [6] que existiria um ponto crítico entre duas fases líquidas, uma de alta densidade e outra de baixa densidade, (LDL e HDL, do inglês “*low density liquid*” e “*high density liquid*”, respectivamente) em uma região super resfriada, onde a água estaria metastável na fase líquida, como ilustra o ponto vermelho na figura 8. Como o sistema facilmente cristaliza nessa região, a presença das duas fases nunca foi medida experimentalmente. No entanto, indícios de sua existência em estudos de água fora do equilíbrio já foram apresentados [7].

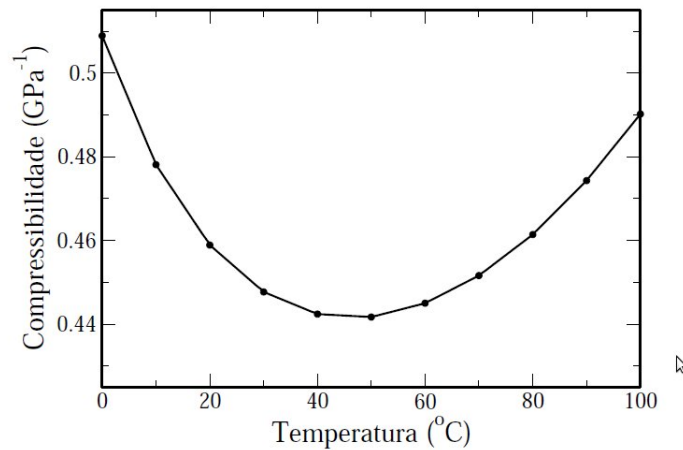


Figura 10 – Compressibilidade da água em função da temperatura [5].

Experimentos realizando um resfriamento muito rápido mostram, que durante o processo, o sistema não tem tempo para cristalizar. Além disso, à temperaturas muito baixas surgem duas fases amorfas metaestáveis de longa duração, uma de baixa densidade e outra de alta densidade como ilustradas na figura 11 [5, 8, 9].

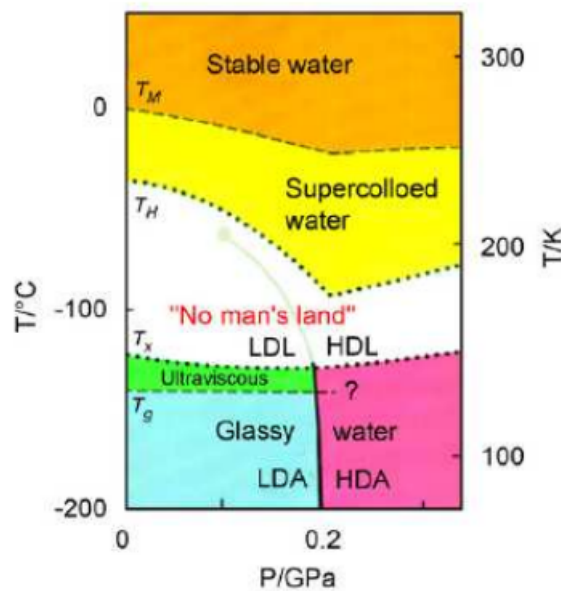


Figura 11 – Ampliação da região super resfriada do diagrama de fases da água [10].

Logo, investigar essa região experimentalmente não é trivial [3]. A partir da figura 11, podemos destacar que em pressões ambientes, para temperaturas $T < T_H = -38^\circ\text{C}$, onde T_H é a temperatura de nucleação homogênea, a água metaestável entra na região de nucleação homogênea, conhecida como terra de ninguém, e cristaliza [3]. Para $T_X = -123.15^\circ\text{C}$, uma fase super viscosa da água é observada. Como já dito, a água apresenta,

para $T < T_X$, duas fases amorfas, uma de baixa densidade (LDA, do inglês “*low density amorphous*”) e outra de alta densidade (HDA, do inglês “*high density amorphous*”), com uma transição de primeira ordem entre elas [3,11]. A presença das duas fases amorfas e das inúmeras anomalias que a água apresenta levou à investigação sobre singularidades nas funções termodinâmicas, na região da terra de ninguém [3]. Primeiramente, Angell [3,12] observou que analisando a compressibilidade em uma escala logarítmica, com $\ln|T - 228|$, um comportamento tipo lei de potência, surge. Uma série de experimentos foram realizados na fronteira de T_H na tentativa de compreender a natureza do comportamento tipo lei de potência [3,13]- [12] e sua conexão com as fases amorfas, amorfas de alta e baixa densidade [3,14].

Inúmeros modelos computacionais foram desenvolvidos no intuito de entender a estrutura formada pelas moléculas de água. Dentre os muitos modelos existentes, podemos citar os mais utilizados SPC [15], SPC/E [16,17], TIP3P [18], TIP4P-2005 [19] e TIP5P [20]. Basicamente, a diferença entre eles está na maneira como as interações de ligação de hidrogênio, os ângulos entre as ligações e os átomos de oxigênio são representados. Todos esses modelos são fenomenológicos e representam a molécula de água através de uma estrutura rígida. Nenhum desses modelos hipotéticos consegue reproduzir exatamente o comportamento real da água, mas cada um deles consegue apresentar um panorama geral. Esses modelos são capazes de exibir algumas das anomalias presentes na água. O SPC/E é capaz de reproduzir a maioria das propriedades da água, no entanto subestima as temperaturas nas quais elas ocorrem. Já o SPC superestima as temperaturas [3].

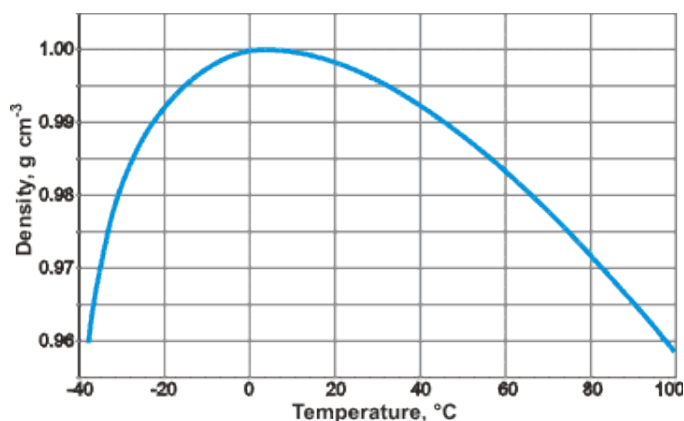


Figura 12 – Densidade da água em função da temperatura. A densidade apresenta um máximo em $T = 4\text{ °C}$ e pressão ambiente, 1 g/cm^3 [1].

Dentre as anomalias presentes na água, a densidade é a mais fácil de ser percebida. Os líquidos usuais contraem quando a temperatura diminui, enquanto que na água, à pressão atmosférica, isso ocorre apenas para $T > 4\text{ °C}$. Para $T < 4\text{ °C}$, a densidade da água diminui, possuindo um máximo em 4 °C (figura 12). Motivo pelo qual uma garrafa de água colocada no congelador pode estourar quando a água passa para a fase sólida.

Esse comportamento anômalo da densidade também é responsável pelo congelamento apenas da superfície dos lagos em regiões muito frias do planeta. Como o gelo tem menor densidade que a água à 4 °C, ele flutua e forma uma camada isolante entre a água no fundo dos lagos e o exterior, fazendo com que nem toda água congele e preservando, assim, a vida aquática. Variando-se a pressão, a água apresenta uma outra temperatura para a anomalia na densidade, formando uma linha de temperatura de máxima densidade (TMD) no diagrama pressão versus temperatura [3].

É interessante notar que, a água não é o único líquido que apresenta comportamentos anômalos. Comportamentos similares foram observados experimentalmente para o telúrio (*Te*), gálio (*Ga*), bismuto (*Bi*) [4], enxofre (*S*) [21], $Be_{15}Te_{85}$ [22], e através de simulações para a sílica [23, 24], o silício [25] e BeF_2 [26]. Alguns dos comportamentos anômalos da água são encontrados em outros materiais estruturados, podemos citar os metais líquidos [27], sílica [28], fósforo [29, 30] e grafite [31].

Com o intuito de determinar um fator fundamental para a ocorrência das anomalias citadas, foi proposto que muitas das anomalias poderiam ser reproduzidas por um modelo mínimo que levasse em conta somente a competição entre o sistema ter ou não ligações de hidrogênio, como ilustrado nas figuras 4 e 5. Entre as diversas versões de modelos mínimos de dois estados, o Modelo de Gás de Rede Associativo, tanto em sua versão bidimensional como tridimensional, mostrou-se capaz de reproduzir muitas das anomalias da água, além da presença das fases líquidas de baixa e alta densidades, e de uma criticalidade, associadas a essas anomalias [32–36]. O fato interessante em trabalhar com modelos tão simples é que eles são capazes de revelar o mecanismo mais elementar que leva às anomalias e à criticalidade.

1.2 A Água Sob Confinamento

Um crescente interesse relacionado a fluidos confinados, mais especificamente a água, tem feito com que estudos referentes a esse tema crescesse nos últimos anos. Compreender o comportamento da água confinada é importante para elucidação do estado da água em materiais biológicos, geológicos e sintéticos, esclarecendo o efeito de superfície e tamanho finito nas transições de fases [37, 38].

O estudo de água nanoconfinada tem aplicações na medicina, liberação controlada de fármaco [39]- [40], engenharia genética [40], construção de vacinas novas e mais eficazes [41], tratamento de câncer [42], implantes artificiais [43], entre outros. Ainda existem outras aplicações envolvendo o confinamento desse fluido, tais como filtros para tratamento de água [44, 45], aplicação na fabricação de etanol de segunda geração, ou etanol celulósico [46, 47], separação de fases [48], fabricação de nanomateriais [49] e também a procura pelo teórico segundo ponto crítico supostamente presente na região super resfriada do diagrama

de fases da água [50].

Como a detecção experimental das duas fases líquidas é uma tarefa difícil, pois o sistema cristaliza, e como o confinamento reduz a temperatura de cristalização, experimentos têm sido feitos recentemente com o objetivo de observar as duas fases em um sistema confinado [51, 52]. Nesses experimentos, observa-se uma transição dinâmica que sinaliza a existência das duas fases líquidas. Essa observação que associa transição dinâmica com a criticalidade e as duas fases foi igualmente corroborada pelo modelo mínimo de gás de rede associativo [33, 34].

O uso de sistemas confinados para testar hipóteses para sistemas não confinados esbarra, no entanto, em um obstáculo extremamente relevante. Seria a física do sistema confinado a mesma do sistema não confinado? Qual seria o limite de confinamento no qual os comportamentos físicos convergiriam? A resposta para essas duas questões não é simples, mas fundamental para podermos separar propriedades características do confinamento de propriedades universais.

Para tentar responder a essas questões, diferentes tipos de confinamento tem sido estudados: experimentos em poros cilíndricos [53]- [54], simulações em matrizes porosas [55]- [56], simulações em nanotubos de carbono [57, 58], experimentos [59, 60] e simulações em superfícies rugosas [61]- [62] e simulações em placas planas [63]- [64]. Nesses estudos, observaram-se algumas diferenças entre o comportamento da água *bulk* (não confinada) e o da água confinada. Para sistemas subnanométricos, a água é mais móvel e apresenta um fluxo que viola as leis da hidrodinâmica [65–67]. As diferenças se dão porque, sobre o confinamento, além da interação água-água, deve-se levar em conta a interação água-parede. O confinamento resulta em uma alta razão superfície por volume [38, 68], ou seja a área superficial da água é muito grande quando comparada com a quantidade de moléculas de água no sistema. Como o comportamento da água muda na interface, esta não pode ser tratada da mesma forma que a água *bulk*. Um fator fundamental dessa diferença é que o confinamento reduz o número de ligações de hidrogênio entre moléculas de água e o espaço reduzido pode dificultar arranjos cristalinos levando a uma temperatura de congelamento mais baixa do que a água não confinada.

Existe uma competição entre estrutura imposta ao fluido e estrutura natural do fluido. Entendemos essa competição pela frustração estrutural. A imposição da estrutura pode reforçar ou competir com a estrutura intrínseca do fluido, dependendo da estrutura ser hidrofílica ou hidrofóbica, temos uma coisa ou outra. Por isso há muitas discrepâncias entre resultados experimentais, pois um material confinante pode se comportar de uma maneira ou de outra. As interações com a parede confinante, a competição entre interações fluido-parede e fluido-fluido 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 [69, 70].

Água confinada em nanoescala apresenta uma série de comportamentos que não são observados em água não confinada, e esses comportamentos podem variar dependendo do material confinante. A formação de camadas de água foi reportada para vários tipos de confinamentos diferentes [71]- [72], em alguns casos se observa transições vinculadas à mudança no número de camadas quando se varia o grau de confinamento do sistema [71]- [73] e fases estruturadas na camada de contato [74–76].

Estudos que utilizam nanoporos de sílica para investigar a fusão e o congelamento de água confinada mostram que o confinamento em nanoporos cilíndricos diminui a temperatura de fusão de equilíbrio da água. Poros com raio maior que 50 nm têm essencialmente a mesma temperatura de fusão que a água *bulk*, enquanto poros com raio de 1 nm, ou ainda menores, não exibem transição de fusão de primeira ordem [77, 78].

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 a água que está em contato com a parede confinante, ou água ligada, permanece líquida [54, 68, 79, 80]. Alguns estudos sugerem que a água livre, quando congela, forma o metaestável gelo cúbico em vez do gelo hexagonal observado na água *bulk* [54, 81–84], mas Baker et. al. mostraram que o tipo de gelo formado no interior do nanotubo depende das condições e da natureza do material confinante [85].

Outras pesquisas mostraram que as temperaturas de fusão de gelo nanoconfinado são muito sensíveis ao diâmetro do poro, mas elas não são afetadas pela funcionalização da superfície do poro. Findenegg et. al. usaram calorimetria para estudar a fusão de gelo em nanoporos de sílica SBA-15 funcionalizada com ácido carboxílico, ácido sulfônico ou ácido fosfônico. Constataram que nenhum dos modificadores de superfície alterou a temperatura de fusão do gelo confinado. Deschamps e colaboradores [86] e Jelassi e colaboradores [87] estudaram a fusão de gelo em poros de sílica MCM-41 e em sílica gel mesoporosa, em sua forma hidrofílica e funcionalizada com grupos hidrofóbicos. Encontraram uma diferença muito pequena na temperatura de fusão do gelo nanoconfinado nos poros hidrofílicos e hidrofóbicos.

As simulações também mostram resultados contraditórios referentes aos efeitos do tipo de interação água-parede sobre a temperatura de transição da água confinada. Enquanto os resultados do modelo SPC/E mostram que essa temperatura entre placas hidrofóbicas é menor que no *bulk* e maior do que para confinamento hidrofílico [73], para o modelo mW, nenhuma diferença é encontrada [68].

Portanto, sugere-se que a temperatura de transição da água sob confinamento depende do tipo de confinamento (paredes hidrofóbicas ou hidrofílicas) e do grau de confinamento (tamanho da matriz confinante).

Estudos mostraram que, no confinamento hidrofóbico, a interação repulsiva entre a superfície e o fluido cria uma camada de contato de baixa densidade em coexistência com o líquido *bulk* a uma certa distância da parede [88]. O cruzamento desta camada de baixa densidade para a densidade *bulk*, no caso da água à temperatura ambiente, pode ser avaliado como sendo de um nanômetro [89]. Essa camada superficial de água de baixa densidade foi observada tanto em experimentos [90–92], como em simulações [92]. Torna-se natural pensar que quando duas superfícies hidrofóbicas se aproximam, as superfícies de desumidificação se sobrepõem, criando um desequilíbrio na pressão entre a massa de água fora das placas e a região de desumidificação entre elas, fazendo com que as duas superfícies se atraiam [93]. Essa transição de secagem foi observada em simulações [73, 79, 93, 94] para água confinada entre placas finitas e perfeitas e polímeros finitos em água [95]. Simulações em pequenos peptídeos mostram a transição de primeira ordem de secagem [96, 97], particularmente, se forças eletrostáticas de longo alcance não estão presentes [97]. No entanto, estudos com dobramento de proteínas não mostram sinais de transição de desidratação à medida que os grupos na proteína colapsam [98]. Da mesma forma, a associação de polialamina e polil-hélice -hélice não mostra nenhuma transição de desidratação entre as cadeias [99]. Consistente com esta observação de biomoléculas, simulações dinâmicas moleculares de primeiros princípios, em que a água é confinada em nanotubos de carbono longos de parede única e grandes folhas de grafeno, mostram que a superfície induz flutuações de densidade com uma pequena camada de desumidificação. O tamanho e a estrutura dessa camada não depende da distância entre a geometria confinante, e nenhuma transição de secagem foi observada em simulações [100] e experimentos [101–103] para estruturas similares.

Berne e colaboradores [96] tentaram conciliar a ideia de que, quando duas estruturas hidrofóbicas se aproximam, surge uma transição de secagem, com a ausência dessa transição em várias biomoléculas grandes. Em particular, mostraram que a transição de secagem, observada no tetrâmero de melitina, é suprimida quando são introduzidas mutações de três resíduos de isoleucina hidrofóbicos. Consistente com os estudos de Berne e colaboradores [96], estudos prévios de Huang e colaboradores [94] mostraram que a secagem observada entre superfícies hidrofóbicas é suprimida quando interações atrativas entre a superfície e a água são incorporadas.

Esse mecanismo de atração entre superfícies hidrofóbicas é universal? Podemos definir um tipo particular de sistema no qual a transição de secagem deve estar presente? Como a temperatura de transição da água confinada depende da natureza da parede confinante e do tamanho do confinamento? E, conseqüentemente, como é afetado o diagrama de fases da água no plano potencial químico vs. temperatura em comparação ao sistema não confinado? Podemos quantificar a frustação estrutural? As respostas a essas perguntas ainda estão em debate. Com o objetivo de entender mais profundamente os mecanismos envolvidos nos diferentes tipos de confinamento, propomos um modelo de Gás de Rede Associativo em duas dimensões para o confinamento, onde varia-se o grau de

confinamento e o comprimento das linhas de paredes confinantes, além da natureza das paredes, hidrofóbicas ou hidrofílicas.

Aqui propomos avaliar o efeito da interação água-parede nas fases presentes em água confinada. Para tanto, usaremos um modelo mínimo, o Modelo de Gás de Rede Associado [32] em duas dimensões. Usaremos esse modelo, pois sua simplicidade permite avaliar a competição entre a formação de ligações de hidrogênio que tendem a ordenar o sistema, contra a desordem provocada pela introdução das paredes. Propomos investigar as diferenças existentes entre sistemas confinados hidrofóbico e hidrofílico. Iremos obter as fases desses sistemas para diferentes potenciais químicos, temperaturas e para distintos graus de confinamento. A idéia é compreender propriedades específicas do confinamento, bem como identificar para quais limites de confinamento podemos usar o sistema confinado como uma representação adequada do sistema não confinado, e com isso possibilitar seu uso para investigar as duas fases líquidas e a potencial criticalidade presente nelas.

O restante deste trabalho segue da seguinte maneira: no capítulo 2, apresentamos o modelo para o caso bulk, bem como para o confinamento, além do diagrama de fases para o caso não confinado. No capítulo 3, apresentamos a metodologia seguida. No capítulo 4, os resultados obtidos para o sistema confinado por paredes hidrofóbicas são discutidos. Os resultados do confinamento hidrofílico são apresentados no capítulo 5. E finalmente, no capítulo 6, as conclusões da tese são expostas.

2 O MODELO

Neste capítulo, apresentamos o modelo de Gás de Rede Associativo em duas dimensões e reproduzimos os resultados encontrados para o diagrama de fases do sistema *bulk* (não confinado) obtidos por outros autores. Mostramos o modelo do sistema confinado, parte original dessa tese, cujo comportamento será detalhado nos capítulos 4 e 5.

2.1 Gás De Rede Associativo Em Duas Dimensões Para Sistema Não Confinado

O modelo de Gás de Rede Associativo em duas dimensões para sistemas não confinados, ou seja, sistemas *bulk*, representa um fluido através de variáveis de ocupação em uma rede triangular (figura 13) com partículas do fluido tipo-água interagindo entre si através de um potencial efetivo de duas escalas [3, 34, 35, 104].

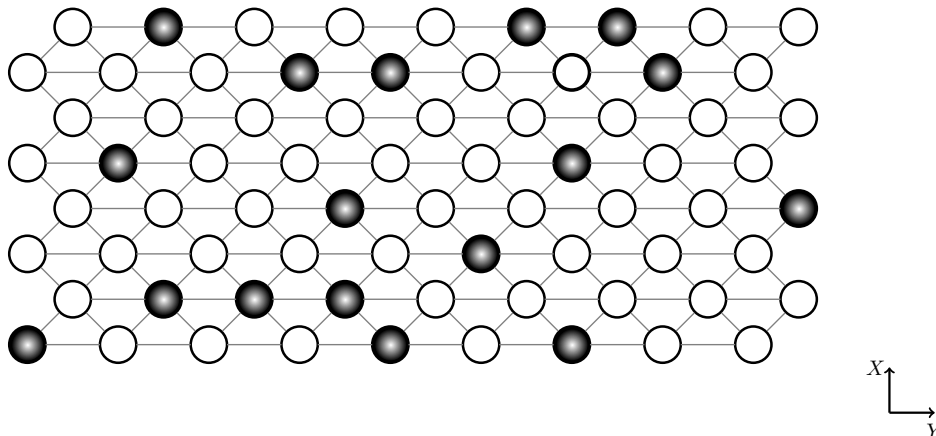


Figura 13 – Rede Triangular no *Bulk*: os círculos representam os sítios da rede que podem (círculos pretos) ou não estar ocupados (círculos branco).

A representação das partículas na rede se dá através de duas variáveis, uma variável de ocupação e uma variável de ligação (ou variável de braço). A variável de ocupação assume os valores $\sigma_i = 0$, quando o sítio está vazio, e $\sigma_i = 1$, quando ocupado. A fim de representar os graus de liberdade orientacionais presentes, por exemplo na água, cada partícula tem seis braços, τ_i^A , onde $A = 1, \dots, 6$ [3, 34, 35, 104]. Portanto, os “braços” das partículas representam a possibilidade de formação de ligação entre partículas vizinhas, onde i representa o índice da partícula e k o da variável de braço (figura 14).

A variável de braço pode assumir os seguintes valores: (a) $\tau_i^A = 1$, que representa, no caso da água, o doador de elétrons (distribuição de carga na vizinhança do oxigênio),

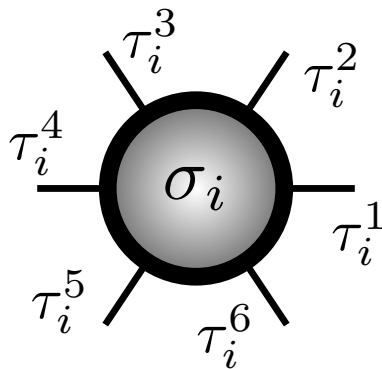


Figura 14 – Representação da partícula com seus seis braços τ_i^A , onde $A = 1, \dots, 6$ [105].

(b) $\tau_i^A = -1$, o acceptor de elétrons (distribuição de carga na vizinhança do hidrogênio) e $\tau_i^A = 0$, que representa direções não ligadas. Para representar a estrutura tetraédrica da água, cada partícula tem dois braços receptores, dois doadores e dois inertes diagonalmente opostos, como ilustrado na figura 15. Portanto, cada partícula pode estar em um de dezoito estados configuracionais, como indicado pela figura 16. Uma ligação, no caso da água, uma ligação de hidrogênio, é formada quando dois sítios vizinhos têm braços com orientações complementares, $\tau_i^A \tau_j^B = -1$, ou seja, o produto dos braços é igual a -1, se um braço doador aponta para um braço receptor [3, 34, 35, 104].

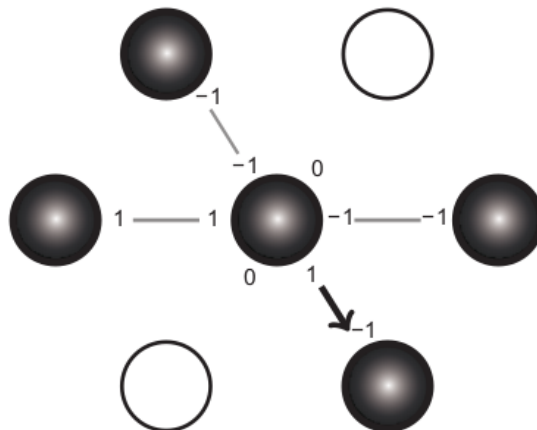


Figura 15 – Representação da partícula central com seus seis braços e seus seis primeiros vizinhos com braços que apontam para a mesma. Podemos observar a formação de uma ligação de hidrogênio, representada pela seta, que sai da partícula central e aponta para a sua vizinha [105].

Esse modelo simples bidimensional representa, de maneira efetiva, a competição energética presente na formação de uma ligação de hidrogênio entre moléculas de água [3, 34, 35, 104]. Como na água, as partículas do sistema têm um número máximo de ligações (somente quatro), embora possam ter mais moléculas como primeiros vizinhos.

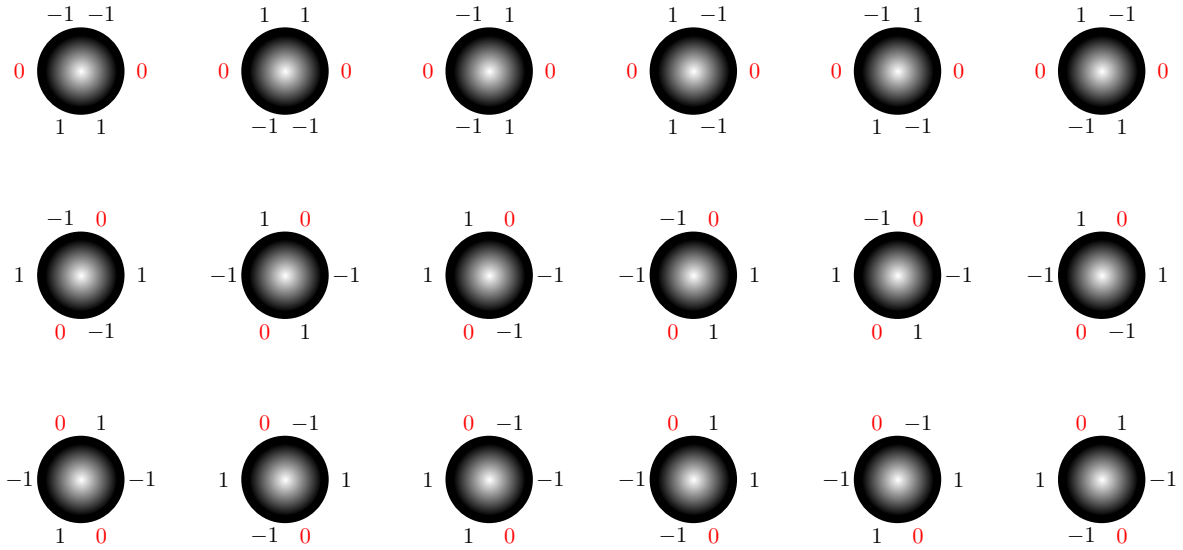


Figura 16 – Representação dos dezoito estados de braços acessíveis à cada molécula [105].

Considerando as moléculas interagindo apenas com os seus seis primeiros vizinhos, o Hamiltoniano para o fluido não confinado apresenta a seguinte forma:

$$\tilde{\mathcal{H}}_{bulk} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,k \rangle}^* \sigma_i \sigma_k + u \sum_{\langle i,k \rangle}^* \sigma_i \sigma_k \sum_{A=1}^6 \sum_{B^*=1}^6 [(1 - \tau_i^A \tau_k^B) \tau_i^A \tau_k^B] \quad (2.1)$$

onde $-v$ é a energia de curto alcance entre os primeiros vizinhos, $2u$ é a energia de ligação entre duas partículas vizinhas, a soma $\langle i, k \rangle$ é sobre um sítio central e seus seis primeiros vizinhos e a soma sobre B^* denota o braço τ_k^B da partícula vizinha que aponta para o braço τ_i^A da partícula central. Nesse modelo, duas partículas vizinhas formam uma ligação se um braço doador apontar para um braço receptor, ou seja, $\tau_i^A \tau_k^B = -1$. Cabe ressaltar que, embora apareçam duas somas, em A e B, na expressão Eq. 2.1, a soma em B está vinculada a ser somente para a dupla de braços específica, como ilustra a figura 17.

Como u e v são, nesse modelo, quantidades positivas, para $u/v > 1/2$, os primeiros vizinhos não ligantes mostram uma interação repulsiva, $2u - v$, enquanto que ao formar uma ligação, esses exibem uma energia atrativa $-v$. Essa diminuição é similar à observada na interação entre moléculas de água, que diminuem a sua energia ao formar uma ligação de hidrogênio. Nem todas as características da água são representadas por esse modelo, pois o mesmo é bidimensional e em uma rede fixa. No entanto, ele preserva dois ingredientes importantes para o surgimento da anomalia na densidade e do segundo ponto crítico: a interação entre as partículas possui duas escalas (com e sem ligação) e uma energia mais baixa favorece a escala mais distante, para a qual ocorre formação de ligação de hidrogênio [3, 34, 35, 104].

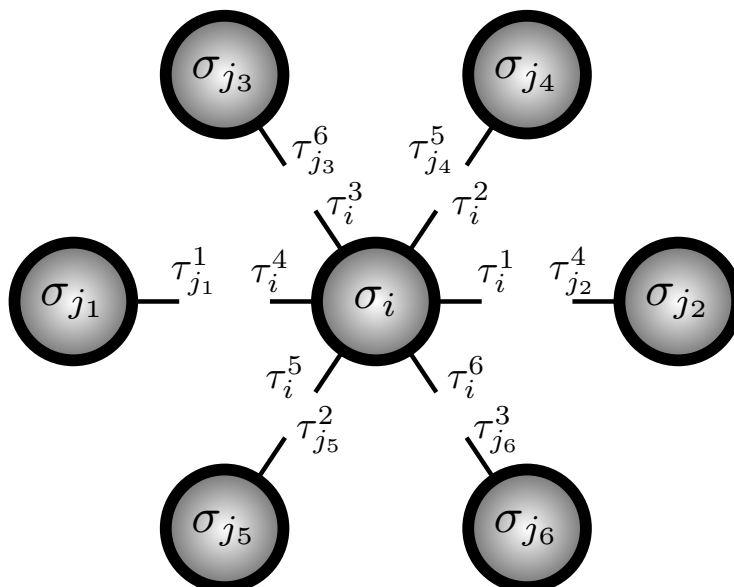


Figura 17 – Representação da partícula central com seus seis braços e seus seis primeiros vizinhos com braços que apontam para a mesma. Podemos observar a especificidade na regra de interação entre braços vizinhos.

2.1.1 Diagrama de fases

O diagrama de fases potencial químico versus temperatura foi obtido via simulação de Monte Carlo no Ensemble Grande Canônico [3]. Nesse ensemble, minimiza-se o grande potencial dado por:

$$\Phi(T) = \langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle - TS - \mu\mathcal{N} \quad (2.2)$$

onde $\langle \tilde{\mathcal{H}} \rangle = E$ é a energia média do sistema definida como a média do Hamiltoniano Eq.2.1, T , a temperatura, S , a entropia, μ , o potencial químico e \mathcal{N} , o número de partículas.

Com o objetivo de encontrar as diferentes fases do sistema, é conveniente, inicialmente, considerar o comportamento desse à $T=0$ (o que também é válido para temperaturas próximas de zero). Logo, o grande potencial assume a forma,

$$\Phi(0) = E - \mu\mathcal{N}. \quad (2.3)$$

Para diferentes potenciais químicos, o sistema se ordena procurando minimizar o valor do grande potencial Φ . Para que isso ocorra, as partículas procuram formar as quatro ligações de hidrogênio que lhe são permitidas. A competição entre as forças atrativas e o potencial tipo caroço duro atenuado permite a formação de duas estruturas na rede: uma mais compacta (mais densa) e outra mais aberta (menos densa) [3, 34, 35].

Considerando potenciais químicos negativos muito baixos, e levando em conta que a colocação de partículas na rede aumenta o grande potencial, o sistema fica, então, vazio, formando uma fase de gás, como ilustrado na figura 18. Nessa fase, portanto, $\phi = \Phi/V = 0$, onde $V = L^2$ é o número de sítios.

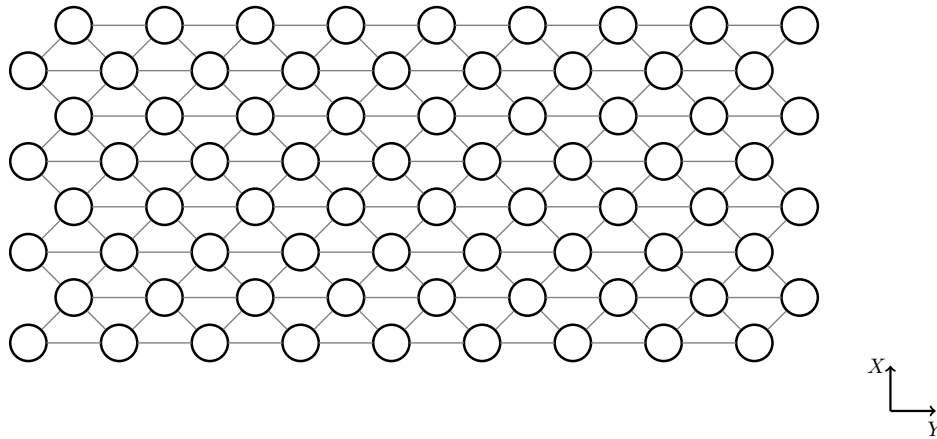


Figura 18 – GAS: Na fase gasosa todos os sítios da rede estão desocupados.

À medida que o potencial químico, ainda negativo, aumenta, uma competição no grande potencial pode ser constatada. Há uma disputa entre o termo μ , referente a partícula que ocupa um sítio da rede, e o termo $-v$, relacionado com cada par de partículas, que ocupam dois sítios vizinhos, fazendo uma ligação de hidrogênio. Essa competição leva ao surgimento de uma nova fase caracterizada por ter todas as partículas formando quatro ligações de hidrogênio. Para $\mu_{GAS-LDL} \geq -2v$, surge, então, a fase líquido de baixa densidade (LDL, do inglês “*low density liquid*”) [3]. Nessa fase, 3/4 da rede é ocupada, com cada partícula formando quatro ligações de hidrogênio (como ilustrado na figura 19). Além disso, o sistema se arranja de maneira que os braços inertes apontem para os sítios vazios. Como todas as partículas formam quatro ligações de hidrogênio, e não existem partículas vizinhas que não formem ligações, não há punição energética. Portanto, a energia por partícula é dada por, $e_{LDL} = \frac{E_{LDL}}{N} = -\frac{3}{2}v$, e o grande potencial por sítio é igual a $\phi_{LDL} = -\frac{3}{2}v - \frac{3}{4}\mu$ [3, 34, 35].

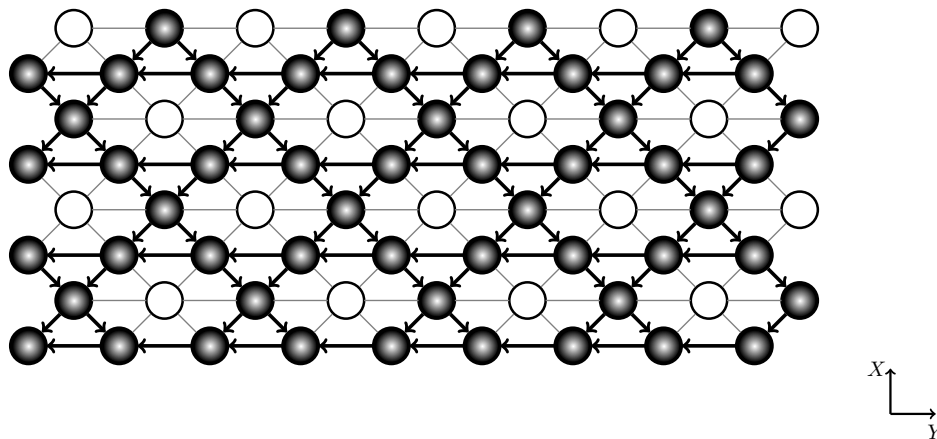


Figura 19 – LDL: Todas as partículas nessa fase formam as quatro ligações e os braços inertes apontam para sítios vazios, sem punição energética.

Elevando ainda mais o potencial químico, agora positivo, apesar de haver uma interação repulsiva entre vizinhos que não formam ligações de hidrogênio, $-v + 2u$, a rede vai sendo preenchida e para $\mu_{LDL-HDL} \geq -6v + 8u$, surge a fase líquido de alta densidade (HDL, do inglês “*high density liquid*”). Essa fase é caracterizada por ter todos os sítios da rede ocupados ($\mathcal{N} = V = L^2$), e por cada partícula formar quatro ligações de hidrogênio com algumas das suas vizinhas (ilustrado na figura 20). Com toda a rede ocupada, não é possível que cada partícula forme quatro ligações de hidrogênio com todos os seus vizinhos, sendo, então, o sistema penalizado por ter vizinhos que não formam ligação. Logo, a energia por sítio dessa fase é $e_{HDL} = \frac{E_{HDL}}{V} = -3v + 2u$, e o grande potencial por sítio igual a $\phi_{HDL} = \frac{\Phi_{HDL}}{V} = -3v + 2u - \mu$.

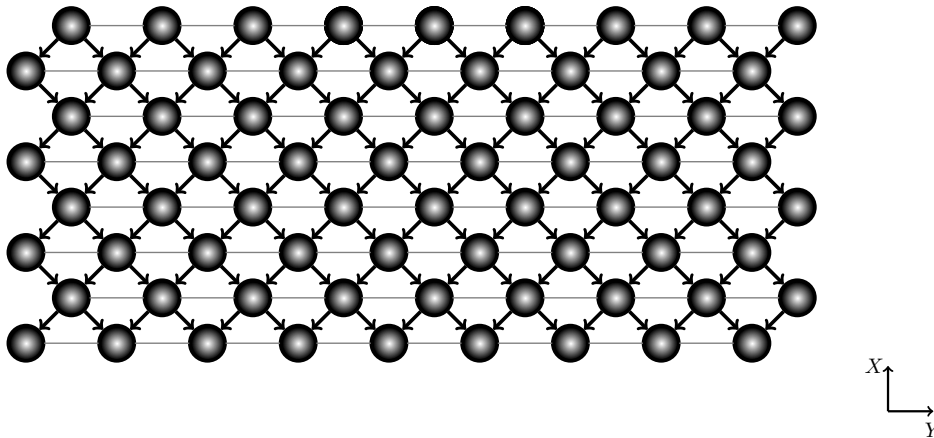


Figura 20 – HDL: Nessa fase, todos os sítios estão ocupados e formam as quatro ligações de hidrogênio, porém são punidos energeticamente por terem dois vizinhos sem ligação.

A região de coexistência entre as diversas fases é obtida igualando o grande potencial, Eq. 2.3. No caso da coexistência entre as fases gás e líquido de baixa densidade, a transição de fases ocorre para $\mu_{LDL-GAS} = -2v$. Para a transição entre as fases HDL e LDL, a seguinte relação é obedecida: $\phi_{HDL} = \phi_{LDL}$, ou seja,

$$\mu_{HDL-LDL} = -6v + 8u \quad (2.4)$$

A tabela 1 apresenta o limite de estabilidade de cada uma das fases no estado fundamental.

	GAS	LDL	HDL
μ	$-\infty < \mu < -2v$	$-2v < \mu < -6v + 8u$	$-6v + 8u < \mu < +\infty$

Tabela 1 – Intervalo de estabilidade de cada fase no estado fundamental [3].

O diagrama de fases deste sistema na presença de temperatura foi estudado via simulação de Monte Carlo [34]. Para a apresentação dos resultados, usamos variáveis reduzidas, dadas por

$$\bar{p} = \frac{p}{v} \quad (2.5)$$

$$\bar{\mu} = \frac{\mu}{v} \quad (2.6)$$

$$\bar{T} = \frac{k_B T}{v} \quad (2.7)$$

onde p é a pressão, μ , o potencial químico e T , a temperatura.

No diagrama de fases, temperatura versus potencial químico, para o caso $u = v$, como apresentado na figura 21, podemos destacar a presença das fases GAS, LDL e HDL para valores crescentes de potenciais químicos compatíveis com a análise do estado fundamental. A potenciais químicos e temperaturas baixos, o sistema apresenta-se na fase GAS. A elevação do potencial químico, à temperatura fixa, leva à transição do sistema para a fase LDL. As fases GAS e LDL coexistem através de uma linha de primeira ordem em $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{GAS-LDL}(\bar{T})$. Para potenciais químicos ainda mais elevados, à temperatura fixa, uma nova transição ocorre e o sistema passa para a fase HDL. Essa coexiste com a fase LDL através de uma linha de primeira ordem em $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{LDL-HDL}(\bar{T})$. A região de anomalia na densidade está ilustrada por uma linha sólida cinza e por estrelas [3, 34]. [3, 34, 35, 104]

As duas transições de primeira ordem são representadas na figura 21 como linhas sólidas. O sistema apresenta duas linhas críticas, uma linha λ , que encerra as duas transições de primeira ordem, e uma linha τ , que parte da linha de primeira ordem entre as duas fases líquidas de baixa e alta densidades. As linhas críticas adicionais são um artefato da simetria imposta pela rede. Esse sistema possui uma região de anomalia na densidade ilustrada como uma linha cinza. Para uma pressão fixa, a densidade aumenta à medida que a temperatura aumenta, e mostra um máximo [34, 35, 104], a temperatura de máxima densidade. Como sugerido na hipótese da existência do segundo ponto crítico, existiria uma relação entre a presença da anomalia na densidade e a existência de criticalidade. O modelo de Gás de Rede Associativo corrobora essa ligação.

Em termos de analogia com a água, esse modelo simples pode ser interpretado como um potencial de interação de duas escalas de comprimento entre partículas de fluidos como se segue. As partículas na densidade baixa têm distância média de $\bar{d}(LDL) = \rho^{1/2} = 2/3^{1/2}$ com energia média por par de partículas de $\bar{e}_p(LDL) = E_{LDL}/\rho_{LDL} = -v$ enquanto as partículas de alta densidade têm uma distância de $\bar{d}(HDL) = \rho^{1/2} = 1$ com energia média por par de partículas de $\bar{e}_p(HDL) = E_{HDL}/\rho_{HDL} = -v + 2u/3$ como ilustrado na

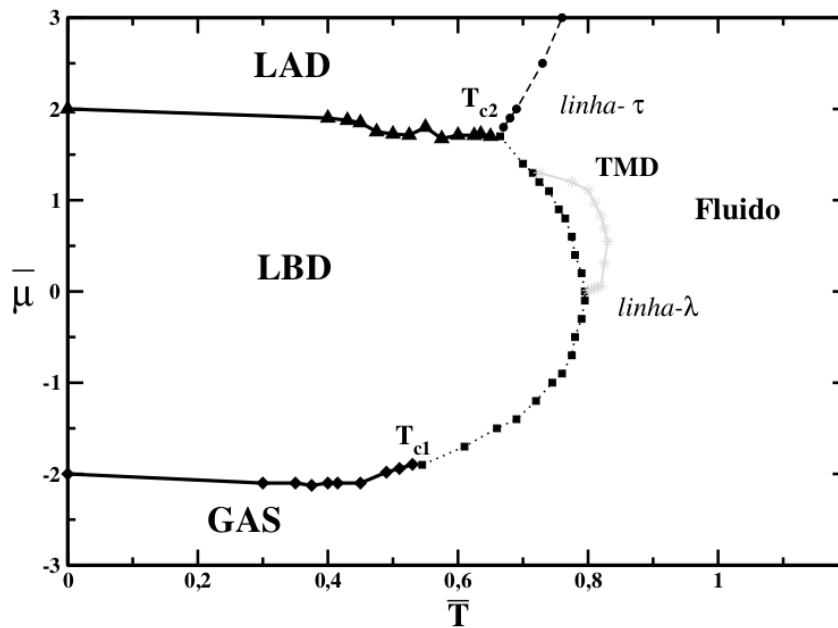


Figura 21 – Diagrama de fases $\bar{\mu}$ vs. \bar{T} . As linhas de coexistência entre as fases GAS-LDL (diamantes), em português GAS-LBD, e LDL-HDL (triângulos), em português LBD-LAD, terminam em pontos tricríticos (T_{c1} e T_{c2} , respectivamente) que são unidos pela linha- λ (quadrados), a qual separa a fase fluida de alta temperatura da fase ordenada. Do ponto tricrítico LDL-HDL, emerge a linha- τ (círculos). A linha sólida cinza e estrelas ilustram a região de anomalia na densidade [3, 34].

figura 22, para o caso $u = v = 1$ [3, 34, 35]. A estrutura resulta em um núcleo duro. No caso da água, as duas escalas de comprimento representam a interação entre duas partículas vizinhas que podem formar ligações de hidrogênio (maior distância) ou não (distância mais próxima). Logo, o modelo se caracteriza por um balanço energético entre o potencial químico, que quando elevado favorece o preenchimento do sistema com partículas, e as ligações, que favorecem preencher somente até quatro vizinhos. Dessa competição, surgem as duas fases líquidas e a anomalia [3, 34, 35].

Apesar da simplicidade do modelo, ele também reproduz outras anomalias presentes na água, como a da difusão, com uma região em temperaturas em que a difusão aumenta com o aumento da densidade com um máximo [104, 106–109] e a transição *fragile-strong* na vizinhança das linhas críticas λ e τ [52, 96, 110, 111]. Tanto o comportamento anômalo da densidade como o da difusão são características da água [35], o que sugere que as duas escalas de comprimento presentes neste modelo simples são capazes de capturar parte do mecanismo por trás desse conjunto de anomalias.

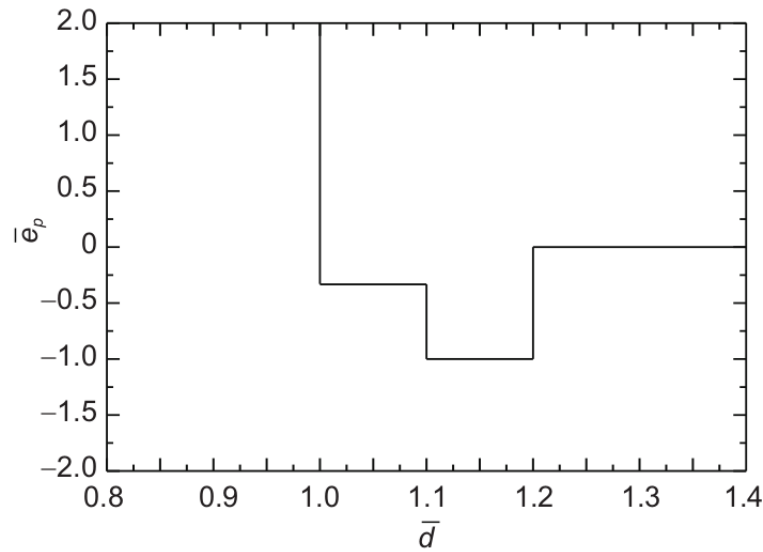


Figura 22 – Potencial de par efetivo para o Modelo de Gás Lattice Associado.

2.2 Gás De Rede Associativo Em Duas Dimensões Para Sistemas Confinados

Com a finalidade de testar o efeito, nas propriedades termodinâmicas, da interação de um fluido tipo água com uma matriz confinante, propomos o modelo de Gás de Rede Associativo em duas dimensões em que o fluido é confinado entre duas linhas de partículas fixas [105], como representado na figura 23.

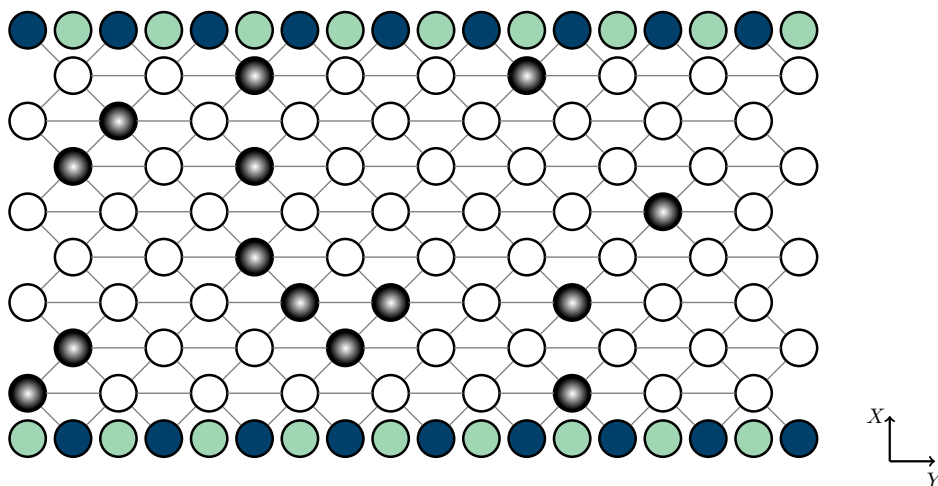


Figura 23 – Rede Triangular no Confinamento: os círculos em azul escuro e azul claro representam as partículas de parede confinante, essas podem ou não formar ligações de hidrogênio com o fluido confinado, respectivamente. Os círculos pretos e brancos representam os sítios da estrutura confinada, que podem (círculos pretos) ou não estar ocupados (círculos branco).

Nosso modelo consiste, então, em uma rede triangular de tamanho $L_x \times L_y$, e diferentemente do *bulk*, utilizamos condições de contorno periódicas somente na direção de L_y , de forma que os sítios da primeira coluna interajam com os da última e vice-versa, enquanto L_x é finito para reproduzir o confinamento do sistema. Cada sítio do sistema apresenta uma variável que representa a existência ou não de partícula em tal sítio, variável de ocupação, com $\sigma_i = 1$ ou 0 , no caso de partículas do fluido e, $\xi_k = 1$ ou 0 , para partículas de parede, respectivamente. A fim de simular confinamentos hidrofóbicos e hidrofílicos, investigamos sistemas nos quais as partículas das paredes confinantes, ilustradas como sítios verdes claros e escuros, podem ou não apresentar interações de braços com o fluido confinado [105]. No primeiro caso, as partículas de parede com estados $\zeta_k^B = -1$ ou $+1$ são hidrofílicas, representando confinamentos hidrofílicos, por exemplo, paredes com grupos polares. Neste trabalho, investigamos o confinamento hidrofílico através de paredes doadoras de ligações, ou seja $\zeta_k^B = +1$. Analisamos igualmente sistemas nos quais as paredes não formam ligações com as partículas do fluido, sendo hidrofóbicas, representando assim, confinamentos hidrofóbicos, ou seja, sistemas apolares. Nesse caso, as variáveis de braço assumem valor $\zeta_k^B = 0$.

A ideia é testar se o sistema finito mostra novas fases além do deslocamento das propriedades do volume. A energia do fluido é obtida separando os sítios em dois casos: os sítios pertencentes às camadas centrais e os sítios em contato com as paredes. Portanto, as partículas nas camadas centrais são descritas pelo Hamiltoniano onde a interação fluido-fluido está sobre os seis primeiros vizinhos, enquanto as partículas na camada de contato são descritas pelo Hamiltoniano onde a interação fluido-fluido está sobre quatro vizinhos desde que dois dos seis primeiros vizinhos sejam partículas de paredes [105].

Como há variações no número de partículas do sistema, o ensemble Grande Canônico será utilizado. Para a implementação do Monte Carlo no Grande Canônico, usamos, portanto, a combinação dos hamiltonianos:

$$\hat{\mathcal{H}}_{central} = (-v + 2u) \sum_{\langle i,k \rangle}^* \sigma_i \sigma_k + u \sum_{\langle i,k \rangle}^* \sigma_i \sigma_k \sum_{A=1}^6 \sum_{B^*=1}^6 [(1 - \tau_i^A \tau_k^B) \tau_i^A \tau_k^B] \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{contato} = & (-v + 2u) \sum_{\langle i,k \rangle}^4 \sigma_i \sigma_k + u \sum_{\langle i,k \rangle}^4 \sigma_i \sigma_k \sum_{A=1}^6 \sum_{B^*=1}^6 [(1 - \tau_i^A \tau_k^B) \tau_i^A \tau_k^B] + \\ & u_p \sum_{\langle i,k \rangle}^2 \sigma_i \xi_k \sum_{A=1}^2 \sum_{B^*=1}^2 [(1 - \tau_i^A \zeta_k^B) \tau_i^A \zeta_k^B] \end{aligned} \quad (2.9)$$

Nesses hamiltonianos, $-v$ é a energia de curto alcance entre os primeiros vizinhos do tipo fluido-fluido e $2u$ descreve a energia de ligação entre duas partículas de fluido vizinhas. As partículas de fluido têm $\sigma_i = 0, 1$ como variáveis de ocupação e τ_i^A e τ_k^B iguais a $0, \pm 1$ representando suas variáveis de braços. Enquanto as variáveis de ocupação das partículas de parede são representadas por $\xi_k = 1$, e as variáveis de braços por ζ_k^B . Para

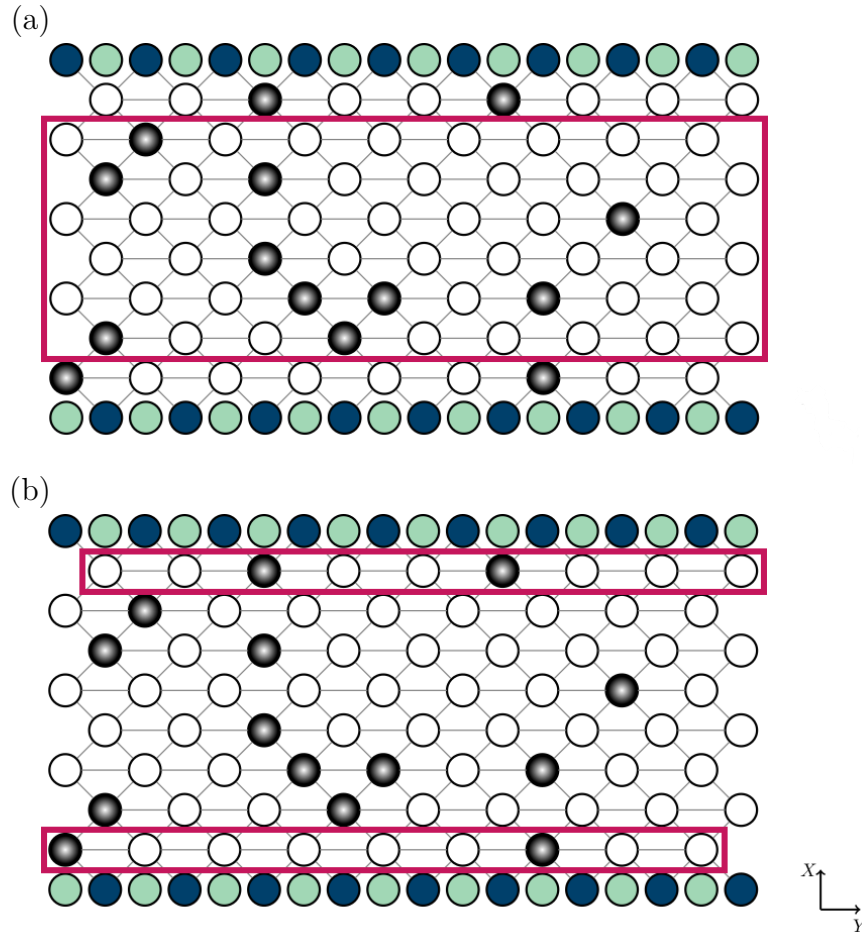


Figura 24 – Representação da separação do sistema confinado em duas regiões para o cálculo da energia do fluido: (a) camadas centrais e (b) camadas em contato com as paredes confinantes.

o caso em que simulamos um confinamento hidrofóbico, onde às partículas das paredes confinantes não é permitido formar ligações de hidrogênio com as partículas do fluido, as variáveis de braço das partículas de parede assumem valor $\zeta_k^B = 0$. Para o confinamento hidrofílico, quando há possibilidade de formar ligação de hidrogênio entre as partículas de fluido das camadas de contato e as partículas de parede, $\zeta_k^B \neq 0$, portanto igual a ± 1 . Aqui investigamos o confinamento hidrofílico através de paredes doadoras de ligações, ou seja, as variáveis de braço das partículas de parede assumem valor $\zeta_k^B = +1$. Através da escolha de $u_p = 2$, fazemos a interação fluido-parede maior que a interação fluido-fluido, tornando a formação de ligações de hidrogênio entre partículas de fluido e partículas de parede mais favoráveis energeticamente.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, apresentamos uma breve revisão dos conceitos do método de Monte Carlo (MC) [112, 113] e do algoritmo de Metropolis [112]. Por simplicidade, iremos mostrar como surge o método a partir do Ensemble Canônico.

3.1 A Equação Mestra

Suponha um sistema em contato com um reservatório de temperatura cuja configuração de ocupação é definida como κ . É permitido que o sistema mude a configuração de ocupação, passando a um outro estado, ν , com uma certa probabilidade. Seja a taxa de transição de um estado κ para um estado ν dada por,

$$R(\kappa \rightarrow \nu) \quad (3.1)$$

A probabilidade do sistema estar no estado κ num certo instante de tempo, ou seja, a taxa com que o sistema sai do estado κ e vai para o estado ν é

$$\sum_{\nu} w_{\kappa}(t) R(\kappa \rightarrow \nu), \quad (3.2)$$

De maneira similar, a probabilidade do sistema ir para κ é,

$$\sum_{\kappa} w_{\nu}(t) R(\nu \rightarrow \kappa), \quad (3.3)$$

Esta probabilidade deve obedecer a seguinte restrição,

$$\sum_{\kappa} w_{\kappa}(t) = 1 \quad (3.4)$$

A variação temporal da probabilidade de se encontrar o sistema no estado κ é dada pela diferença entre a razão com que esse sistema vai para κ vindo de ν menos a razão com que ele sai de κ e vai para ν , ou seja,

$$\frac{dw_{\kappa}}{dt} = \sum_{\nu} w_{\nu}(t) R(\nu \rightarrow \kappa) - \sum_{\nu} w_{\kappa}(t) R(\kappa \rightarrow \nu) \quad (3.5)$$

equação esta conhecida como a equação mestra [112]. Esta descreve a evolução temporal de uma distribuição de probabilidades.

O equilíbrio térmico é atingido quando o sistema evolui de forma que a probabilidade de estar no estado κ não varia com o tempo, ou seja,

$$\frac{dw_{\kappa}}{dt} = 0 \quad (3.6)$$

Em geral, para sistemas que atingem o equilíbrio termodinâmico, para limites de tempos muito grandes, esta equação é sempre satisfeita. Define-se, a partir de w_κ , a probabilidade de ocupação no equilíbrio.

$$p_\kappa = \lim_{t \rightarrow \infty} w_\kappa(t) \quad (3.7)$$

Nestes casos é possível substituir a média temporal pela média configuracional, e o valor médio de uma quantidade pode ser dado por [112, 114]:

$$\langle A \rangle = \sum_{\kappa} p_\kappa A_\kappa \quad (3.8)$$

3.2 Método De Monte Carlo

O objetivo das simulações de MC de equilíbrio é gerar um subconjunto de configurações ou amostras, escolhidas aleatoriamente de um espaço de configurações, seguindo a distribuição de Boltzmann. Isto é feito de forma a garantir que na determinação das quantidades de interesse, todos os estados do sistema sejam ponderados com sua correta probabilidade, para tanto exige-se que este seja um processo do tipo markoviano, que atenda às condições de ergodicidade e balanço detalhado [112].

3.2.1 A distribuição de Boltzmann

Dado um sistema em contato com um banho térmico, ou seja, em contanto com um reservatório térmico à temperatura T , a probabilidade de ocupação no equilíbrio com energia interna E_κ , ou seja, a distribuição de probabilidades para κ , chamada Distribuição de Boltzmann ou Distribuição Canônica é dada por [113, 114],

$$p_\kappa = \frac{e^{(-E_\kappa/k_B T)}}{\sum_{\kappa} e^{(-E_\kappa/k_B T)}}, \quad (3.9)$$

onde E_κ é a energia do estado κ e k_B é a constante de Boltzmann, cujo valor é $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. O denominador é uma constante de normalização, também conhecida como função de partição,

$$Z = \sum_{\kappa} e^{-\beta E_\kappa}, \quad (3.10)$$

onde $\beta = 1/k_B T$.

3.2.2 Método de amostragem

O método de Monte Carlo permite o cálculo do valor esperado dos observáveis termodinâmicos, o que em Mecânica Estatística é obtido usando a equação (3.8), somando sobre todos os estados possíveis do sistema. Computacionalmente torna-se algo inviável de

ser realizado devido ao tempo que se levaria somando todas as contribuições. De maneira que não seja afetado significativamente o valor da medida A , é necessário, então, encontrar uma forma de não contabilizar todos os estados. Tomando apenas os estados de maior relevância no sistema, ou seja, utilizando apenas as configurações mais prováveis, encontra-se uma aproximação para o valor médio da variável de interesse. Esta é a finalidade do método de MC, encontrar esses estados mais prováveis ao sistema, tornando o cálculo do observável acessível computacionalmente.

Com a finalidade de determinar as configurações mais prováveis, selecionam-se vários estados ao acaso, escolhe-se alguns de muitos estados possíveis. A probabilidade de aceitar um destes estados é η_{κ} , e esse processo de sorteio e aceite é repetido até que se complete o conjunto de estados selecionados com N elementos. A probabilidade de se encontrar o sistema numa configuração κ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) é dada pela regra de Bayes:

$$\Gamma_{\kappa_i} = \frac{\eta_{\kappa_i}^{-1} e^{-\beta E_{\kappa_i}}}{\sum_{\kappa_i} \eta_{\kappa_i}^{-1} e^{-\beta E_{\kappa_i}}} \quad (3.11)$$

que obedece à condição,

$$\sum_{\kappa_i} \Gamma_{\kappa_i} = 1 \quad (3.12)$$

Neste caso, a média de um observável A neste conjunto de estados é dada por,

$$A_N = \sum_{\kappa_i} \Gamma_{\kappa_i} A_{\kappa_i} \quad (3.13)$$

Neste sentido, a média, sobre todo o espaço de configuração do sistema, das medidas de A é substituída pelo valor estimado de A , dado pela equação (3.13) [112]. Esta equação mostra que a média é uma soma tomada sobre os N estados selecionados com uma probabilidade de se encontrar os sistema numa das configurações κ_i . Para o caso do ensemble canônico,

$$A_N = \frac{\sum_{i=1}^N A_{\kappa_i} \eta_{\kappa_i}^{-1} e^{-\beta E_{\kappa_i}}}{\sum_{i=1}^N \eta_{\kappa_i}^{-1} e^{-\beta E_{\kappa_i}}} \quad (3.14)$$

Quanto mais estados forem selecionados, mais preciso será o valor estimado de A . É necessário, portanto, saber exatamente como deve ser estruturada a probabilidade de aceitar um estado η_{κ} , para que não seja aceito um estado que não contribua significativamente para os valores de A e haja a refutação de outro mais importante.

Os estados que devem fazer parte do conjunto de N estados, ou seja, os estados que são, realmente, relevantes ao sistema (sendo assim, relevantes no cálculo do observável A) devem ser selecionados de maneira a obterem-se valores extremos da probabilidade Γ_{κ_i} . Assim, obtém-se da equação 3.11, um valor extremo de Γ_{κ_i} que ocorre quando,

$$\eta_{\kappa_i} = \frac{e^{(-E_{\kappa}/k_B T)}}{Z} \quad (3.15)$$

com Z dada pela equação (3.10). Substituindo-se a equação 3.15 na equação (3.14) obtém-se,

$$A_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_{\kappa_i} \quad (3.16)$$

Esta equação representa, pelo método de Monte Carlo, o valor de uma grandeza A no equilíbrio térmico. No entanto, ampliar o número de estados torna a equação mais longa. Torna-se fundamental, elencar os estados que contribuem de forma significativa para a média.

3.2.3 Processo markoviano

A simulação de MC deve gerar de forma aleatória um conjunto de estados seguindo a distribuição de Boltzmann. Esta tarefa não é tão simples. Não se pode simplesmente selecionar estados aleatoriamente e aceitá-los ou rejeitá-los com probabilidade proporcional a $e^{-\beta E_{\kappa}}$, pois isto resultaria em uma estatística não física. Assim, quase todos os projetos de Monte Carlo fazem uso de um processo markoviano como mecanismo gerador para o conjunto de estados em questão [112].

Um processo markoviano é um mecanismo onde dado um sistema no estado κ gera-se, de forma randômica, um novo estado desse sistema, ν . A probabilidade com que é gerado o estado ν , dado κ , é chamada de probabilidade de transição $P(\kappa \rightarrow \nu)$.

Num processo de Markov, todas as probabilidades de transição devem satisfazer duas condições:

1. não devem variar ao longo do tempo;
2. devem depender apenas das propriedades dos estados correntes κ e ν , e não de qualquer outro estado que o sistema tenha passado.

Isso significa que a probabilidade do processo markoviano gerar o estado ν , sendo alimentado pelo estado κ , é a mesma toda vez que é alimentado o estado κ , independente de qualquer outra coisa que tenha acontecido [112].

Outra restrição que as probabilidades de transição $P(\kappa \rightarrow \nu)$ devem satisfazer é,

$$\sum_{\nu} P(\kappa \rightarrow \nu) = 1, \quad (3.17)$$

desde que, quando iniciado um sistema no estado κ , o processo Markoviano deve gerar algum estado ν . Ainda deve ser cumprida a exigência de que a probabilidade de transição $P(\kappa \rightarrow \kappa)$ seja não nula, sendo esta a probabilidade do sistema permanecer no estado atual.

Utiliza-se do processo de Markov repetidamente em uma simulação de MC, gerando o que se chama de “cadeia markoviana de estados”, κ_i [112], as quais devem satisfazer

a alguma distribuição de probabilidades, que para nosso caso, é dada pela distribuição do, equação 3.9. Em uma cadeia de Markov, o próximo estado depende do atual, não dependendo da história anterior.

É necessário identificar quais são as probabilidades de transição $P(\kappa \rightarrow \nu)$ e quais as condições devem ser satisfeitas a fim de que a cadeia markoviana, formada pelo conjunto de estados κ_i , satisfaça a distribuição de probabilidades dada pela equação 3.9. Além do processo markoviano, há duas outras condições que são escolhidas de modo que quando executadas por um tempo suficiente, a partir de qualquer estado inicial do sistema, produzirão uma sucessão de estados com probabilidade dada pela distribuição de Boltzmann. Estas condições são a ergodicidade e o balanço detalhado.

3.2.4 Ergodicidade

A condição de ergodicidade diz que, para uma série de processos markovianos, após um número finito deles, deve ser possível alcançar qualquer estado do sistema a partir de qualquer outro estado, se executado por tempo suficiente [112].

3.2.5 Balanço detalhado

Considera-se um sistema em equilíbrio. A condição inicial para isto é que as taxas com que o sistema faz transições a partir de ou para algum estado κ devem ser iguais [112],

$$\sum_{\nu} p_{\kappa} P(\kappa \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \kappa). \quad (3.18)$$

Utilizando-se da regra da soma, a equação (3.17), torna-se,

$$p_{\kappa} = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \kappa). \quad (3.19)$$

Onde a equação 3.18 é consequência das equações 3.5 e 3.6.

Contudo, não é suficiente apenas satisfazer esta equação para garantir que a distribuição de probabilidades tenderá a p_{κ} , a partir de qualquer estado do sistema, executado o processo por tempo suficiente.

Seja \mathbf{P} uma matriz cujos elementos são as probabilidades de transição $P(\kappa \rightarrow \nu)$. Esta matriz é conhecida como matriz markoviana ou matriz estocástica do processo markoviano. A probabilidade com que o sistema está no estado κ , no tempo t , será denotada por $w_{\kappa}(t)$ [112].

Assim, a probabilidade $w_{\nu}(t+1)$ de estar no estado ν no tempo $t+1$ é dada por,

$$w_{\nu}(t+1) = \sum_{\kappa} P(\kappa \rightarrow \nu) w_{\kappa}(t), \quad (3.20)$$

em notação matricial,

$$\mathbf{w}(t+1) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t). \quad (3.21)$$

onde $\mathbf{w}(t)$ é o vetor cujos elementos são os pesos $w_\kappa(t)$ [112].

Para alcançar um estado de equilíbrio simples $\mathbf{w}(\infty)$ com $t \rightarrow \infty$, logo este estado deve satisfazer,

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(\infty). \quad (3.22)$$

Atingindo-se um estado de equilíbrio dinâmico, a distribuição de probabilidades rotaciona em torno de diferentes valores. Esta rotação é conhecida como “ciclo limite” [112]. Para $\mathbf{w}(\infty)$,

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(\infty), \quad (3.23)$$

onde n é o comprimento do ciclo limite.

Para contornar a existência de ciclos limites, devido à qual não há garantia de que após uma operação \mathbf{P} sobre uma probabilidade $\mathbf{w}(\infty)$ voltará à probabilidade desejada. Apenas após n operações de \mathbf{P} sobre $\mathbf{w}(\infty)$ é que se retornará à distribuição de probabilidades que se está trabalhando. Ou seja, com a presença de ciclos limites não há garantia de que o estado atual gerado terá alguma coisa como a desejada distribuição de probabilidades. Aplica-se a condição de balanço detalhado para as probabilidades de transição, a fim de que não haja o risco de n assumir valores tais que $n \neq 1$ [112],

$$p_\kappa P(\kappa \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \kappa). \quad (3.24)$$

A condição de balanço detalhado, então, diz que a taxa com que o sistema deve ir de κ para ν deve ser a mesma com que vai de ν para κ .

O que desejamos é que a distribuição de equilíbrio seja a distribuição de Boltzmann, assim os valores de p_κ devem ser iguais as probabilidades de Boltzmann, Equação 3.9. Logo, através da condição de balanço detalhado, as probabilidades de transição devem satisfazer,

$$\frac{P(\kappa \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \kappa)} = \frac{p_\kappa}{g_\nu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\kappa)} \quad (3.25)$$

Esta equação e a equação 3.17 são as restrições na escolha de probabilidades de transição. Se satisfeita esta, bem como a condição de ergodicidade, então a distribuição de estados de equilíbrio no nosso processo markoviano será a distribuição de Boltzmann [112].

3.3 Algoritmo De Metropolis

O questionamento de como devem ser as relações entre as taxas de transição entre dois estados κ e ν é respondido pela equação 3.25, mas quanto a determinação de quais devem ser essas taxas é o algoritmo em específico que deve satisfazer, dentro do método

de Monte Carlo. Entre inúmeros algoritmos de MC, há um bem famoso e amplamente usado, o algoritmo de Metropolis. O objetivo deste é encontrar os valores das variáveis macroscópicas de um sistema físico em equilíbrio a uma dada temperatura T [113].

Seja um conjunto de “probabilidades de seleção” $g(\kappa \rightarrow \nu)$, para cada possível transição de um estado para outro $\kappa \rightarrow \nu$, e um conjunto de “probabilidades de aceitação” $A(\kappa \rightarrow \nu)$ de modo que satisfaça a relação [112],

$$P(\kappa \rightarrow \nu) = g(\kappa \rightarrow \nu)A(\kappa \rightarrow \nu), \quad (3.26)$$

e seja estabelecida a seguinte restrição [112],

$$\frac{P(\kappa \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \kappa)} = \frac{g(\kappa \rightarrow \nu)A(\kappa \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \kappa)A(\nu \rightarrow \kappa)}. \quad (3.27)$$

A restrição acima deve satisfazer a condição de balanço detalhado, equação (3.24). Além disso, as probabilidades de seleção, $g(\kappa \rightarrow \nu)$, devem ser escolhidas de modo que a condição de ergodicidade seja cumprida [112].

O algoritmo executa repetidas escolhas de um novo estado ν e então aceita ou rejeita este estado de uma maneira aleatória respeitando a probabilidade de aceitação. Se o estado é aceito, há mudança do sistema para o novo estado ν . Caso contrário, o sistema permanece no mesmo estado. E assim o processo é repetido algumas vezes.

Para as próximas considerações, será feito uso do modelo de Ising, que possui dinâmica de *single-spin-flip* [112], onde considera-se apenas aqueles estados que diferem do presente por um único *flip* de *spin*.

No algoritmo de Metropolis, as probabilidades de seleção $g(\kappa \rightarrow \nu)$, para cada um dos possíveis estados ν , são escolhidas de forma que sejam todas iguais. As probabilidades de seleção de todos os outros estados são definidas como sendo zero [112]. Supõe-se que no sistema em que se está simulando há N *spins*. Com dinâmica *single-spin-flip*, há N diferentes *spins* que se pode inverter, por isso N possíveis estados ν que se pode alcançar a partir de um dado estado κ . Há assim, N probabilidades de seleção $g(\kappa \rightarrow \nu)$ que são não-nulas e cada uma delas toma o seguinte valor,

$$g(\kappa \rightarrow \nu) = \frac{1}{N} \quad (3.28)$$

Assim, a condição de balanço detalhado, equação (3.24), toma a seguinte forma com estas probabilidades de seleção,

$$\frac{P(\kappa \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \kappa)} = \frac{g(\kappa \rightarrow \nu)A(\kappa \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \kappa)A(\nu \rightarrow \kappa)} = \frac{A(\kappa \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \kappa)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\kappa)}. \quad (3.29)$$

Quando dada uma restrição tal como a equação (3.29), o mecanismo utilizado para maximizar a taxa de aceitação é renormalizar as taxas de forma que a maior entre as duas assuma o maior valor possível, ou seja, que a maior taxa assuma o valor 1. E então

ajustar o outro para satisfazer a restrição [112]. Esse mecanismo melhora a eficiência do algoritmo, otimizando as taxas de transição para que a cadeia de estados Markoviana seja gerada no menor tempo possível. Suponha que dos dois estados κ e ν que estejam sendo considerados, κ tenha a menor energia, $E_\kappa < E_\nu$. Então, a maior das duas taxas de aceitação é $A(\nu \rightarrow \kappa)$, de modo que define-se igual a 1. E para satisfazer a equação (3.26), $A(\kappa \rightarrow \nu)$ deve então apresentar o valor $e^{-\beta(E_\nu - E_\kappa)}$. Assim, o algoritmo deve apresentar a condição que segue [112],

$$A(\kappa \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\kappa)}, & E_\nu - E_\kappa > 0 \\ 1, & \text{outros casos.} \end{cases} \quad (3.30)$$

A equação (3.30) mostra quais devem ser as taxas de transição entre os estados para que se tenha um conjunto com estados mais relevantes para o caso em questão, gerados por um processo markoviano e que satisfaçam a distribuição de probabilidades de Boltzmann, equação (3.9). Quando o sistema estiver em equilíbrio, é que os estados devem ser selecionados.

Realmente a equação (3.30) retrata um processo termodinâmico, onde o sistema físico será mais estável quanto menor for sua energia. Nesta equação, sempre aceita-se transições para estados cuja energia é menor do que a do anterior. Se a variação de energia entre os estados inicial e final for positiva, ainda assim haverá uma probabilidade de aceitar essa transição dada por $A(\kappa \rightarrow \nu) = e^{-\beta(E_\nu - E_\kappa)}$. Essa probabilidade, não nula, simula as flutuações térmicas, sendo maior quanto maior for a temperatura do sistema. Note que isto é esperado, pois com o aumento da temperatura, as partículas ficam mais agitadas e tendem a não passar para o estado de menor energia.

Então, procede-se com o sorteio das transições pelo algoritmo de Metropolis como segue, dito que no instante t o sistema esteja no estado κ [113],

1. Seleciona-se um estado ν aleatoriamente;
2. Calcula-se a variação de energia ΔE dessa possível mudança de estado;
3. Se $\Delta E \leq 0$, então aceita-se a mudança de estado. Caso contrário, $\Delta E > 0$, sorteia-se um número $rand$, com distribuição entre 0 e 1;
 - Se $rand \leq e^{-\beta(E_\nu - E_\kappa)}$, aceita-se a transição;
 - Se $rand > e^{-\beta(E_\nu - E_\kappa)}$, rejeita-se a transição, não ocorre mudanças no sistema.
4. Atualiza-se a energia;
5. Calculam-se as variáveis macroscópicas;
6. Escolhe-se um estado aleatório novamente e repete-se o processo acima;
7. Efetuam-se médias das macrovariáveis que foram guardadas.

3.4 Detalhes Da Simulação

As propriedades do modelo para os sistemas *bulk* e confinado foram obtidas através de simulações de Monte Carlo usando o algoritmo Metropolis. Inserção e exclusão de partículas foram testadas no *ensemble* Grande Canônico. A produção de dados foi gerada em potencial químico fixo. Tanto para o sistema *bulk* quanto para o confinado, a direção com condições periódicas foi testada para $L_y = 20, 30, 50$ e 60 . Os resultados para a densidade do sistema confinado para $L_y = 50$ são muito semelhantes ao caso $L_y = 30$, portanto, todos os dados apresentados aqui são para este tamanho. Para o confinamento hidrofóbico, realizamos simulações cuja variação do grau de confinamento foi $L_x = 2, 4, 6, 8, 10, 60$ e 100 . Mesmo considerando $L_x = 60$ e 100 , onde também não foram empregadas condições de contorno periódicas na direção confinada, a densidade versus potencial químico, para uma temperatura fixa, mostrou um perfil muito semelhante ao comportamento *bulk*, mas com uma camada de desumidificação ainda presente (voltaremos a este ponto mais tarde). No confinamento hidrofílico, investigamos os seguintes valores para a distância entre as linhas de paredes, $L_x = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ e 14 . Durante toda a simulação as partículas pertencentes às paredes têm seus estados das variáveis de braço fixos. Para equilíbrio, foram necessários 2×10^7 passos de Monte Carlo. O tempo de decorrelação entre as medidas foi de 5×10^2 passos de Monte Carlo. A amostragem foi composta por 5×10^3 medições.

4 CONFINAMENTO HIDROFÓBICO

Analisamos, neste capítulo, o comportamento de um fluido confinado descrito pelo modelo bidimensional de Gás de Rede Associativo. Através do confinamento hidrofóbico, iremos explorar se essa alteração, geométrica e energética, imposta ao sistema *bulk* acarreta em alterações no diagrama de fases do fluido, e assim sendo, de que maneira essa mudança acontece. Além da possibilidade de variação das temperaturas de transição entre as fases GAS, LDL e HDL, poderia, o confinamento induzir o surgimento de outras estruturas? Analisamos também, se a suposição de que a água confinada entre paredes puramente repulsivas mostra uma transição de secagem à medida que as duas paredes se aproximam. Essas e outras questões serão discutidas neste capítulo.

4.1 O Sistema

O sistema confinado com o qual trabalhamos está exemplificado na figura 23. Aqui as partículas das paredes confinantes, ilustradas como sítios verdes claros e escuros, não podem formar ligações de hidrogênio com as partículas do fluido. Para isso, fizemos os dois braços, das partículas de paredes, inertes, ou seja $\zeta_k^B = 0$. Estamos representando um confinamento hidrofóbico conforme ilustrado na figura 25.

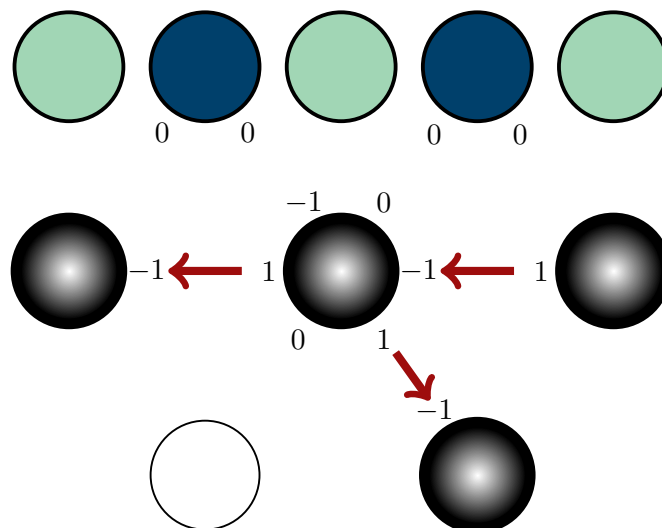


Figura 25 – Figura representativa da camada de contato no confinamento hidrofóbico: as partículas de parede (círculos em azul claro e azul escuro) não podem formar ligações de hidrogênio com o fluido confinado (para isso, os dois braços das partículas de paredes são inertes, ou seja $\zeta_k^B = 0$); os círculos pretos e brancos representam os sítios do fluido confinado, que podem ou não, estar ocupados. As setas, em vermelho, representam ligações de hidrogênio.

Simulamos, portanto, um gás de rede bidimensional à temperatura e potencial químico constantes, com condições periódicas de contorno na direção y e tamanho finito na direção x . Realizamos simulações para diferentes tamanho do sistema na direção y , lembrando que essa é a direção não confinante, e para diferentes graus de confinamento na direção x . Com o objetivo de construir um diagrama de fases, foram analisados vários valores de potencial químico ($\bar{\mu}$) versus temperatura (\bar{T}). Comparando os resultados de densidade para diferentes valores de L_y , 10, 30 e 60, observamos que os valores obtidos se tornam independentes do tamanho do sistema em relação a essa direção. Logo, trabalhamos com $L_y=30$, a fim de diminuir o custo computacional das nossas simulações.

As simulações foram realizadas da seguinte maneira. Iniciamos com um potencial químico baixo o suficiente para que o sistema estivesse na fase gás (GAS), com $\rho=0$ e a partir daí, elevamos o potencial químico de forma a favorecer o sistema a preencher os sítios desocupados, formando, para potenciais químicos muito elevados, uma fase líquido de alta densidade (HDL), com $\rho=1$. A essa etapa denominamos de “evolução crescente do potencial químico”. A segunda etapa ocorre quando, partindo de um potencial químico alto o suficiente para que o sistema esteja na fase líquido de alta densidade ($\rho=1$), abaixamos $\bar{\mu}$ até que o sistema se encontre na fase gás ($\rho=0$). Etapa essa conhecida por “evolução decrescente do potencial químico”.

4.2 Diagrama De Fases

Através de simulações de Monte Carlo, obtivemos o diagrama de fases $\bar{\mu} \times \rho$. Os sistemas simulados foram: 2x30, 4x30, 6x30, 8x30 e 10x30, onde o comprimento $L_y=30$ foi usado com condições de contorno periódicas. À exemplo, se referir a um confinamento 2x9, significa dizer que nesse sistema existem duas “camadas”, ou duas linhas de sítios da estrutura confinada de comprimento $L_y=9$ entre as linhas de sítios de paredes (ver figura 26).

Em princípio, ao confinar o sistema, os efeitos entrópicos tornam-se relevantes e um deslocamento das temperaturas críticas líquido-gás e líquido-líquido seria esperado. No entanto, além de uma mudança no valor da temperatura, outras alterações podem ocorrer, como o aparecimento ou desaparecimento de fases. Simulações de sistemas com placas finitas imersas em um líquido mostram que a interação repulsiva entre superfície e fluido cria uma camada de contato de baixa densidade (desidratação). Quando duas superfícies hidrofóbicas se aproximam, as superfícies de desumidificação se sobrepõem, criando um desequilíbrio na pressão entre a massa de água fora das placas e a região de desumidificação entre elas, o que resulta em uma atração entre as superfícies. Aqui nós exploramos se, em um sistema infinito na direção y , a camada de desumidificação é formada e se, o surgimento dessa camada, dá origem a uma transição de secagem à medida

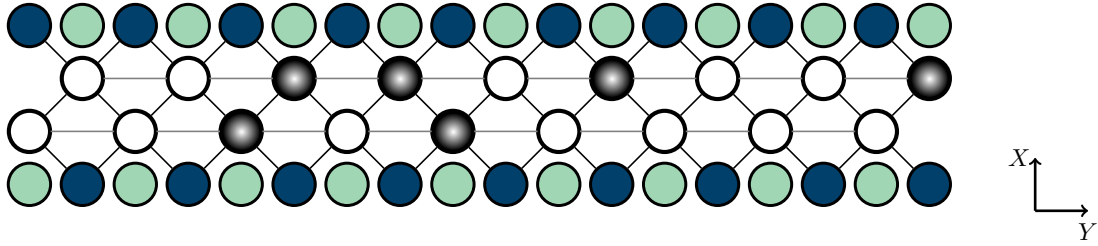


Figura 26 – Confinamento 2x9: os círculos em azul claro e azul escuro representam as partículas de parede que formam linhas de sítios de parede, onde os de cor azul escuro, representam partículas, que podem ou não, formar ligações de hidrogênio com o fluido confinado; os círculos pretos e brancos representam os sítios da estrutura confinada, que podem ou não, estar ocupados. O sistema (paredes e estrutura confinada) apresenta comprimento igual a $L_y=9$, ou seja, nove sítios de comprimento.

que as placas se aproximam.

Investigamos o confinamento hidrofóbico através de paredes inertes, ou seja, as partículas de paredes não podem formar ligações de hidrogênio com as partículas do fluido, sendo hidrofóbicas, representando assim, sistemas apolares. Nesse caso, as variáveis de braço das partículas de parede assumem o valor $\zeta_k^B = 0$ [105].

Primeiro, analisamos o sistema com duas camadas de partículas, $L_x = 2$. Para todas as temperaturas, $\bar{T} = 0.35$ e 0.60 , como mostrado na figura 27, não só não é observada transição de fase, mas também a estrutura LDL não é formada. Esse resultado não é surpreendente, pois sistemas unidimensionais não apresentam transição de fases para interações de curto alcance e o sistema estudado é quasi-unidimensional. Portanto, o confinamento extremo não apenas suprime a transição de fase, mas também faz com que a fase líquida de baixa densidade desapareça e faça com que a fase gasosa persista para maiores potenciais químicos. Observamos uma mudança suave da fase gás para a fase líquida de alta densidade, à medida que o potencial químico é aumentado. Uma pequena estruturação ocorre para temperaturas baixas, e na faixa de $\bar{\mu} = 0.77$ a 1.60 , como pode ser observado na figura 28 [105].

Para compreender a correlação entre o comportamento da densidade no sistema confinado e as fases do sistema não confinado, calculamos o número médio de ligações de hidrogênio por sítio. A figura 29 ilustra o comportamento do número médio de ligações de hidrogênio por sítio (HB) vs. $\bar{\mu}$. Como no caso não confinado, as ligações de hidrogênio comportam-se como a curva ρ vs. $\bar{\mu}$. A baixos potenciais químicos (até $\bar{\mu} = -0.25$), não há formação de ligação de hidrogênio, pois trata-se da fase gás, onde $\rho = 0$. Para potenciais químicos elevados (a partir de $\bar{\mu} = 2.5$), onde a fase existente é a HDL, com $\rho = 1$, cada molécula do fluido faz em média um total de 1.45 ligações de hidrogênio. Esse valor menor do que as duas ligações por sítio observadas no sistema não confinado, se deve à presença

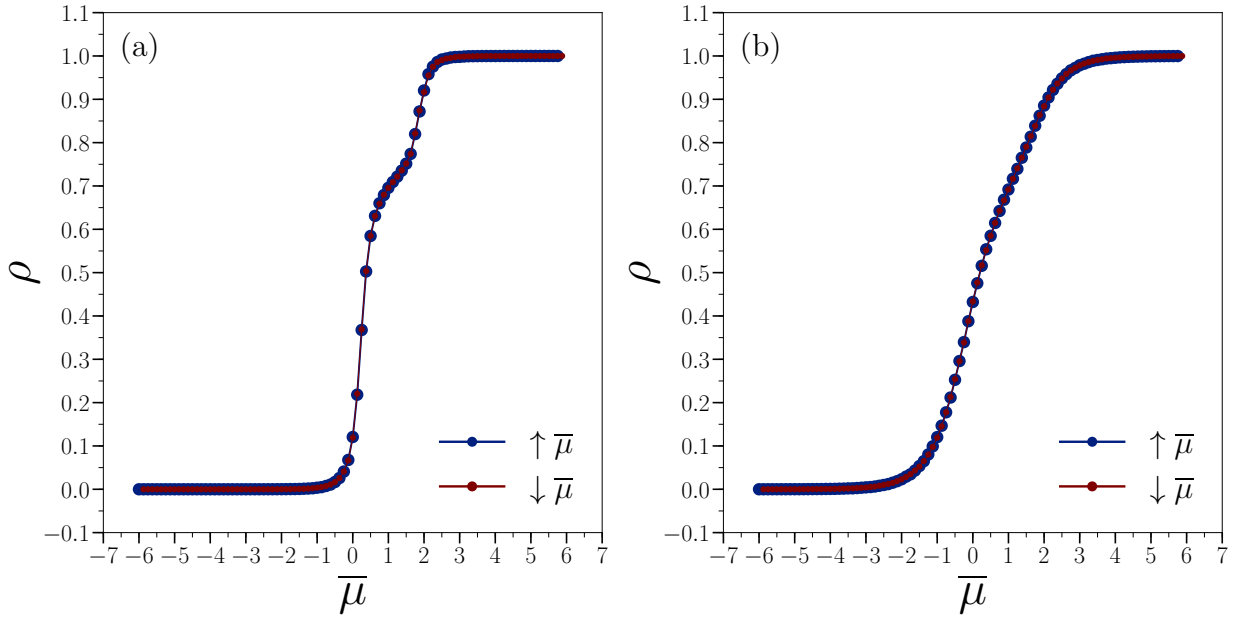


Figura 27 – Densidade versus potencial químico reduzido para $L_x = 2$ e (a) $\bar{T} = 0.35$ e (b) $\bar{T} = 0.60$ [105].

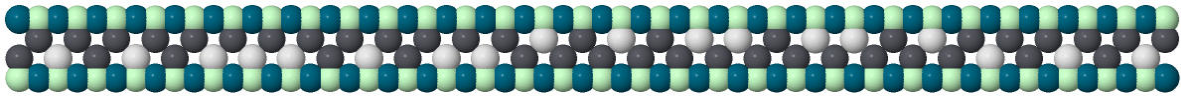


Figura 28 – Foto da rede confinada 2x30 no plano x-y a $\bar{T} = 0.35$ e $\bar{\mu} = 1.125$.

da parede que não permite a formação de ligações.

Para observar se aumentando o número de camadas de partículas confinadas, recuperamos gradualmente o comportamento do sistema não confinado, analisamos o caso com quatro linhas de sítios confinados, ou seja, $L_x = 4$. A densidade versus potencial químico reduzido, ilustrada na figura 30, mostra a presença, em $\rho = 0.75$, da fase LDL, como observado no *bulk* [105]. Uma forma de verificar se as variações abruptas na densidade de um sistema consistem em transições de primeira ordem, é observar o surgimento de histerese. Para baixas temperaturas, o sistema exibe histerese entre as fases LDL e HDL, caracterizando uma transição de primeira ordem. A histerese da transição se torna mais estreita à medida que a temperatura aumenta, e a transição de primeira ordem entre as fases dá origem a um ponto crítico [105].

Para temperaturas ainda mais altas, a transição de primeira ordem desaparece, e uma linha crítica, que tem origem no ponto crítico que finaliza a transição LDL-HDL, persiste, como ilustrado no capítulo anterior 2.1. A definição específica da temperatura e do potencial químico onde ocorre esse ponto, finalizando a linha de primeira ordem, requer o uso de análises de funções de correlação e resposta, ou o método de cumulantes, o que foi realizado para o sistema não confinado [34]. Neste trabalho, faremos uma análise mais

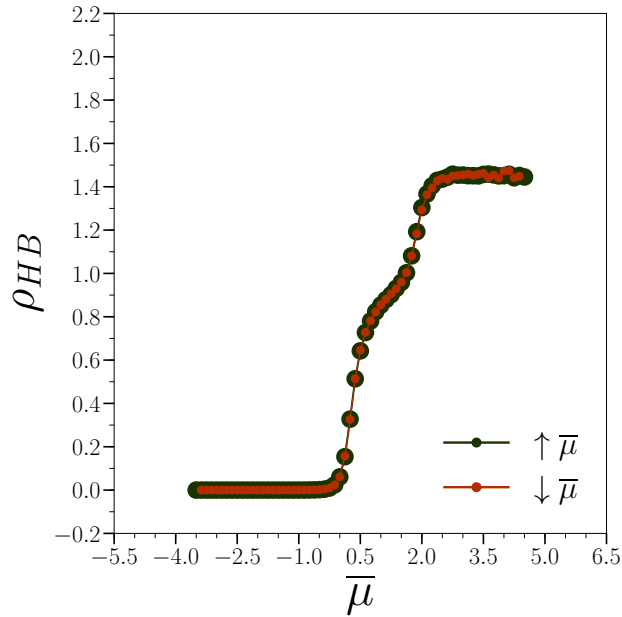


Figura 29 – Número médio de ligações de hidrogênio por sítio vs. $\bar{\mu}$ da rede confinada 2×30 à temperatura $\bar{T} = 0.35$. A rota em círculos verdes representa a evolução crescente de $\bar{\mu}$, enquanto que os círculos laranja a evolução decrescente de $\bar{\mu}$.

grosseira usando a descontinuidade do parâmetro de ordem e sua evolução com o grau de confinamento L_x .

Para tentar definir, de forma aproximada, o ponto crítico que finaliza a transição LDL-HDL no sistema $L_x = 4$, na figura 31, avaliamos mais temperaturas e conseguimos aproximadamente identificar a temperatura $\bar{T}_c = 0.53$ e o potencial químico $\bar{\mu}_c = 1.75$ como o ponto crítico. Cabe ressaltar que, o valor de potencial químico crítico do sistema confinado é similar ao do sistema sem confinamento. A temperatura crítica, no entanto, que para o sistema não confinado está em torno de $\bar{T}_c = 0.65$, reduz-se drasticamente. Isso não surpreende, pois o confinamento suprime ordem, aumenta efeitos entrópicos (as flutuações suprimem o ordenamento), o que leva a uma redução da temperatura crítica.

Nenhuma transição de fase entre GAS e LDL é observada, mas uma transformação contínua entre essas duas estruturas, indicando que o confinamento suprime essa transição ou que a mesma ocorre para temperaturas muito mais baixas, e que necessitariam, então, de simulações muito longas para serem observadas. Para este confinamento, em potenciais químicos entre $\bar{\mu} = -1$ e $\bar{\mu} = 1$, uma nova estrutura aparece. A figura 32 mostra, para $\bar{\mu} = 0.875$ e $\bar{T} = 0.35$, essa disposição, na qual nenhuma partícula está presente na camada de contato. Como essa estrutura se desintegra da parede, chamamos essa de líquido de baixa hidratação (LHL) [105]. Esta surge, pois como o fluido confinado não faz ligações de hidrogênio com as partículas de parede, para baixos potenciais químicos, os sítios desocupados na parede são energeticamente mais favoráveis. LHL representa a desumidificação observada em superfícies, conforme discutido na Introdução.

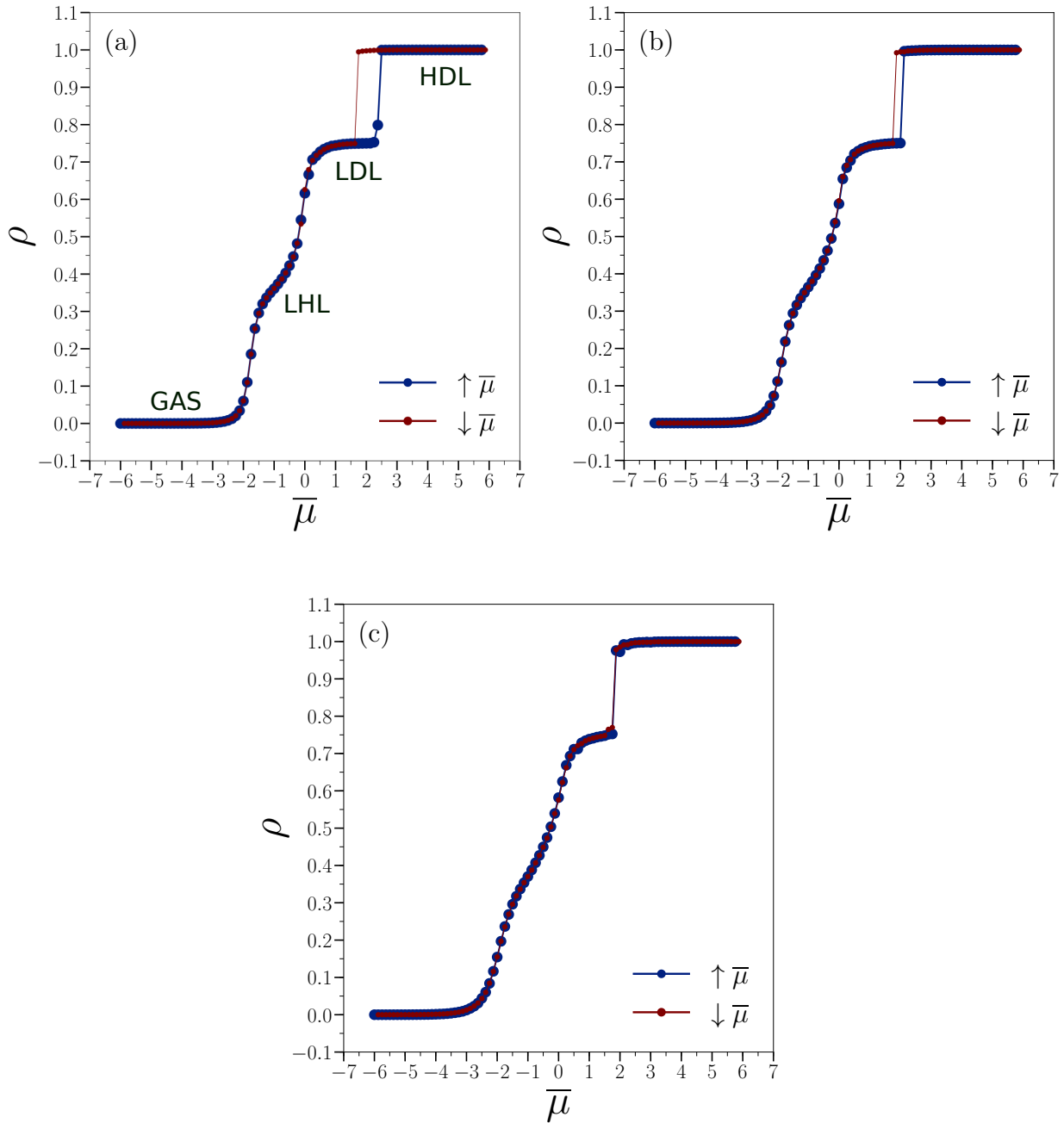


Figura 30 – Densidade versus potencial químico reduzido para $L_x = 4$ e (a) $\bar{T} = 0.35$, (b) $\bar{T} = 0.40$ e (c) $\bar{T} = 0.45$ [105].

Para verificar se essa nova estrutura não é um artefato, mas está presente para outros graus de confinamento, estudamos também os sistemas $L_x = 6, 8$ e 10 . A figura 33 ilustra que, à medida que a temperatura aumenta, a coexistência entre os dois líquidos dá origem a uma criticidade e, à medida que o tamanho aumenta, a temperatura crítica aumenta. Esse resultado confirma a nossa ideia de que um efeito importante do confinamento hidrofóbico é a mudança da temperatura crítica para valores mais baixos. À medida que L_x aumenta, a temperatura crítica do sistema confinado deve se aproximar da temperatura crítica para o sistema *bulk*. No caso de $L_x = 10$, o salto na densidade em $\bar{\mu} = -2$

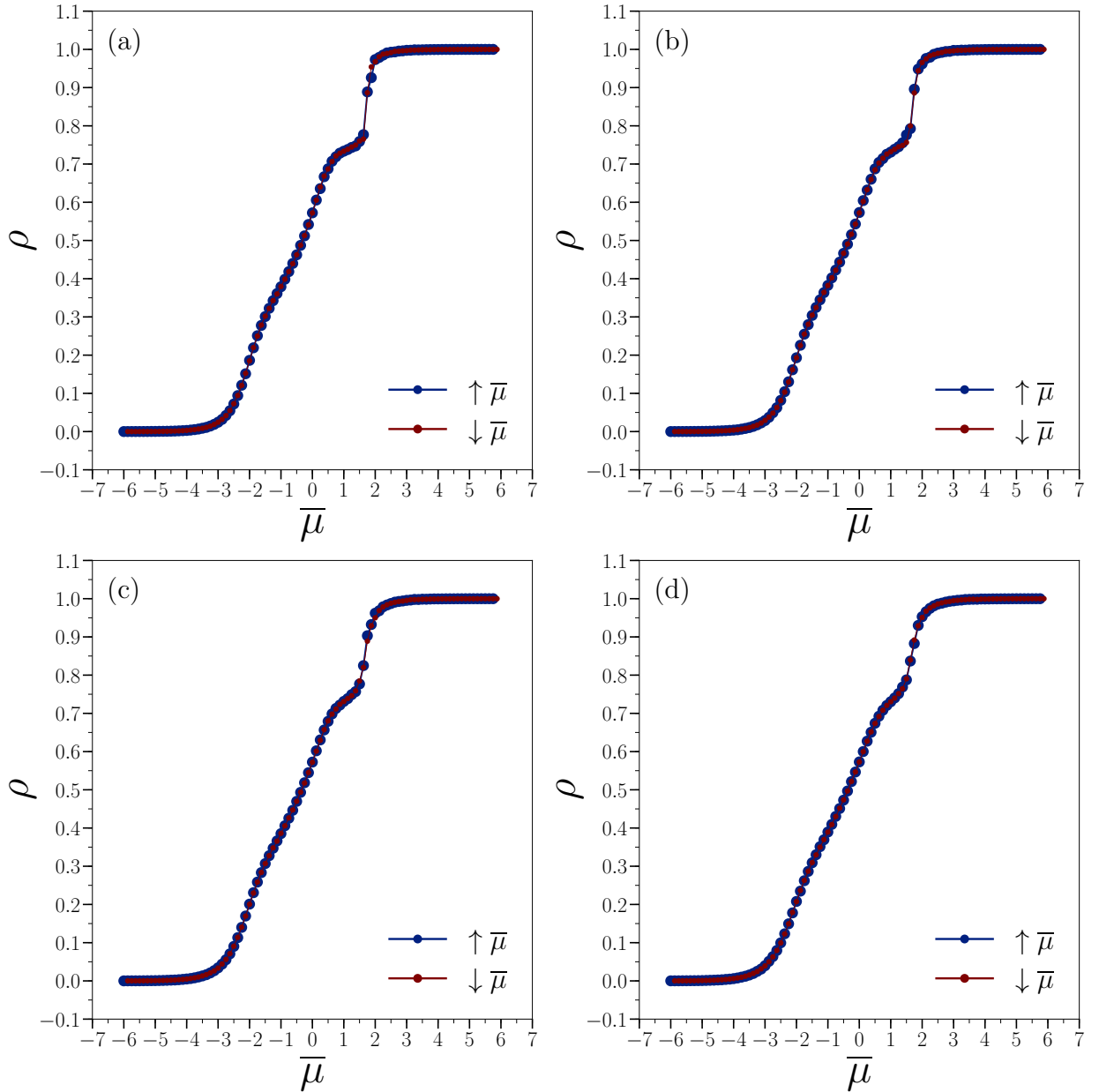


Figura 31 – Densidade versus potencial químico reduzido para $L_x = 4$ e (a) $\bar{T} = 0.50$, (b) $\bar{T} = 0.515$, (c) $\bar{T} = 0.530$ e (d) $\bar{T} = 0.545$.

indica transição de primeira ordem GAS-LHL [105]. Observamos, então, que à medida em que o grau de confinamento diminui, em vez de uma transição GAS-LDL, surge uma transição entre as fases GAS e LHL, o que igualmente é uma peculiaridade do sistema confinado hidrofóbico [105].

A figura 34 ilustra a desumidificação do sistema $L_x = 10$, mostrando que o LHL está presente mesmo no maior tamanho simulado. Conforme L_x aumenta, a diferença entre as densidades das fases LHL e LDL, diminui. No entanto, isso ocorre porque a camada de desumidificação é apenas uma camada sem partículas em cada parede e como a distância entre a parede aumenta, o impacto na densidade geral diminui. A fim de confirmar que nenhuma transição de secagem ocorre quando as duas paredes são aproximadas, calcula-se

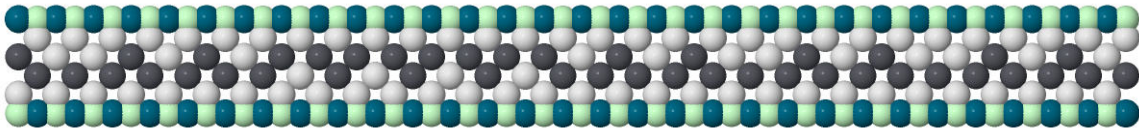


Figura 32 – *Snapshot* da simulação do sistema confinado para $L_x = 4$ no plano x-y, onde $\bar{T} = 0.35$ e $\bar{\mu} = 0.875$ [105].

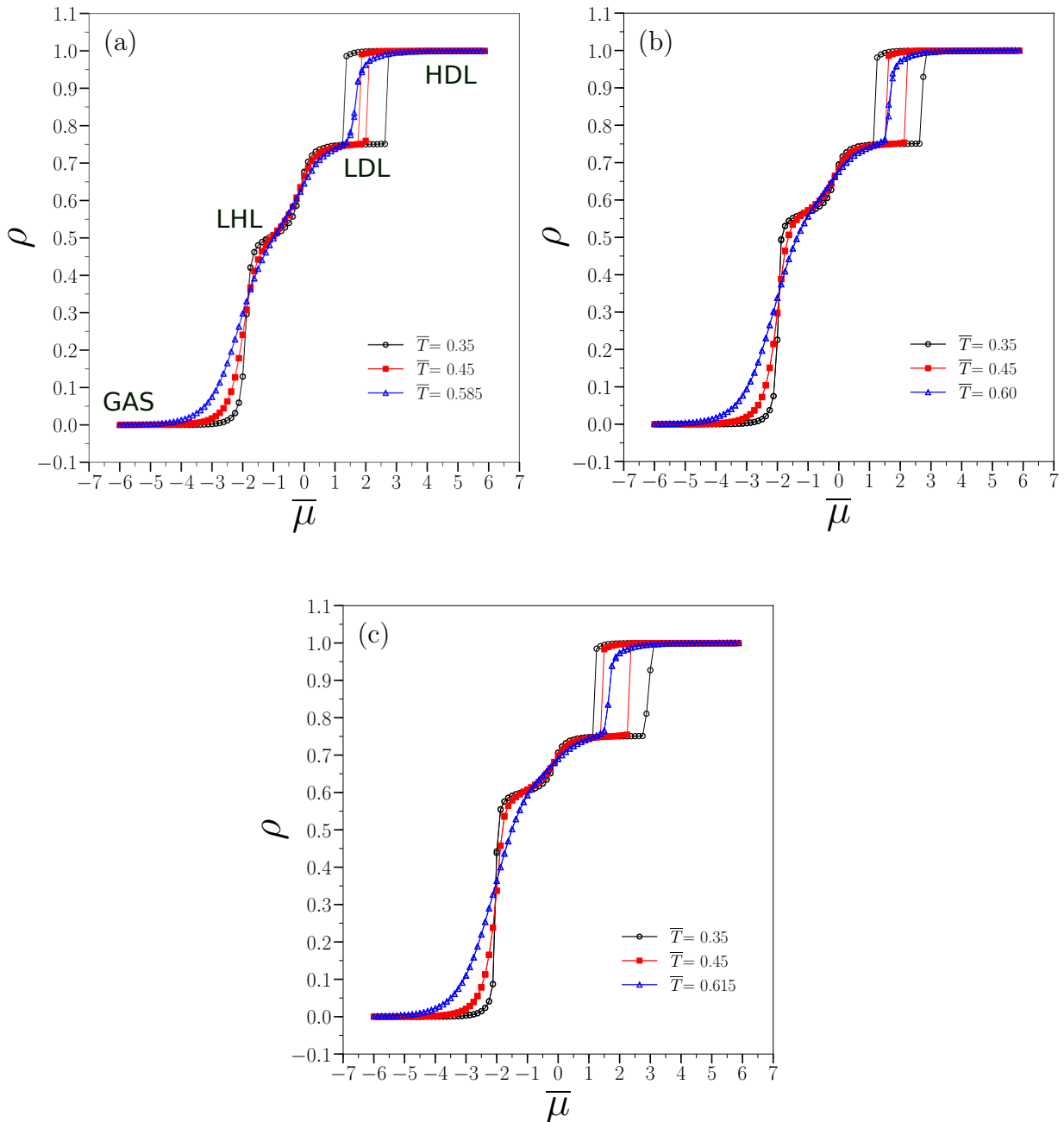


Figura 33 – Densidade versus potencial químico reduzido para várias temperaturas reduzidas e (a) $L_x = 6$, (b) $L_x = 8$ e (c) $L_x = 10$ [105].

a densidade excluindo a camada de contato na região de potencial químico $\bar{\mu} \approx -1$, para

a qual a camada de desidratação está presente. Observamos que a densidade é a mesma para todos os tamanhos [105].

A estrutura LHL, diferentemente do observado para o confinamento entre placas finitas, não leva à uma atração entre as placas, e à conseqüente transição de secagem [79, 89, 93]. A parede em nosso sistema atua como redutor local do potencial químico, gerando uma estrutura gasosa local em coexistência com uma estrutura líquida [105], como observado para superfícies únicas. Uma possível explicação para a ausência da transição no sistema, mesmo que não haja atração, é que os argumentos para a transição de secagem estão relacionados à depleção da água, o que seria consistente com um confinamento em um sistema finito, como um soluto hidrofóbico. No nosso caso, o sistema é infinito. Nosso resultado também é consistente com o comportamento de grandes moléculas e grandes nanotubos, onde não se observa transição de secagem.

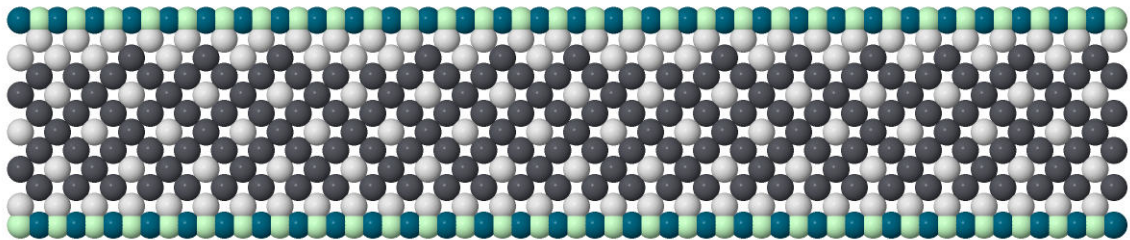


Figura 34 – *Snapshot* da simulação da rede confinada 10x30 no plano x-y, onde $\bar{T} = 0.35$ e $\bar{\mu} = -1.25$ [105].

Na figura 35, apresentamos o valor da temperatura crítica da transição LDL-HDL em função de L_x . À medida que aumentamos a largura da estrutura de confinamento, observa-se um aumento na temperatura crítica dessa transição, aproximando-se do valor do sistema não confinado, conforme ilustrado na figura 21 [34]). No entanto, mesmo para separações tão grandes quanto $L_x = 100$, a temperatura crítica do *bulk* não é recuperada. Isso significa que mesmo a camada de desumidificação se tornando menos expressiva nos resultados à medida que L_x aumenta, esta ainda tem impacto no ponto crítico líquido-líquido [105].

4.3 Resumo

Nesse capítulo, analisamos o que acontece com as fases GAS, LDL e HDL do diagrama de fases da água modelada através do Gás de Rede Associativo quando o sistema é confinado por paredes hidrofóbicas.

Para um confinamento extremo, $L_x = 2$, as transições de fase desaparecem, pois sistemas unidimensionais não possuem transições de fase para interações de curto alcance, como no nosso sistema.

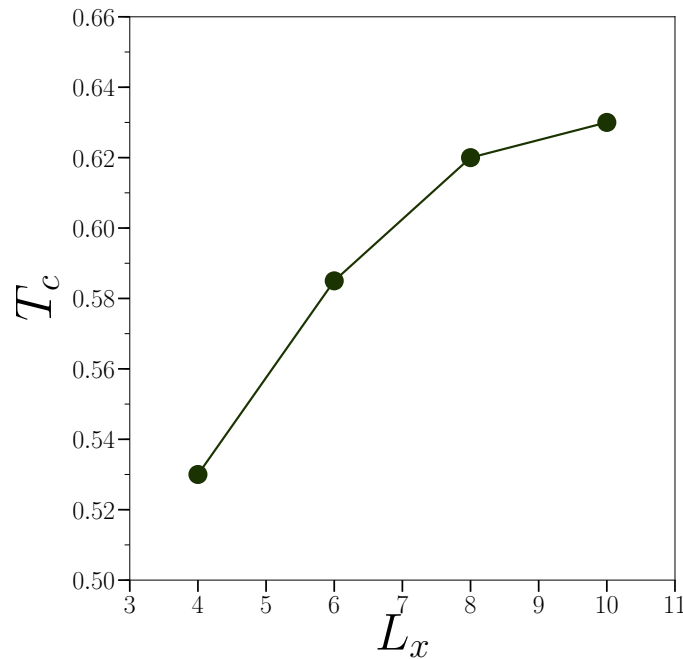


Figura 35 – Temperatura crítica da transição LDL-HDL como função de L_x [105].

Para tamanhos confinados maiores, surge uma camada sem partículas de água, uma região de secagem. Essa camada leva a dois fenômenos complementares: criação de uma fase similar à de líquido de baixa densidade, mas sem partículas na parede, e à formação de uma fase líquido de baixa densidade tradicional. Finalmente, para potenciais químicos bem elevados, surge a fase líquido de alta densidade.

Entre as fases LHL e LDL, não há transição de fase, mas uma passagem contínua de preenchimento.

Não observamos a transição GAS-LDL como no sistema bulk, mas uma passagem contínua entre GAS e LHD. Igualmente, a transição entre LHD e LDL não é notada.

A transição de fase que permanece é entre LDL e HDL. O confinamento, no entanto, altera a temperatura de transição.

À medida que L_x aumenta, as fases LHL e LDL ficam próximas em termos de densidade.

A nossa conclusão mais importante é que não observamos a transição de secagem, possivelmente, porque o nosso sistema é “infinito” em L_y (veja seção 3.4).

Os resultados foram publicados na referência [105].

5 CONFINAMENTO HIDROFÍLICO

Avaliamos, agora, se os efeitos entrópicos ainda influenciam de maneira significativa quando o fluido está sob confinamento hidrofílico. Assim, exploramos, se e de que forma, as temperaturas críticas e as fases do sistema são afetadas, e se novas estruturas surgem. Ao longo da discussão, destacaremos as diferenças implicadas pelo confinamento hidrofílico em comparação ao confinamento hidrofóbico e ao sistema não confinado.

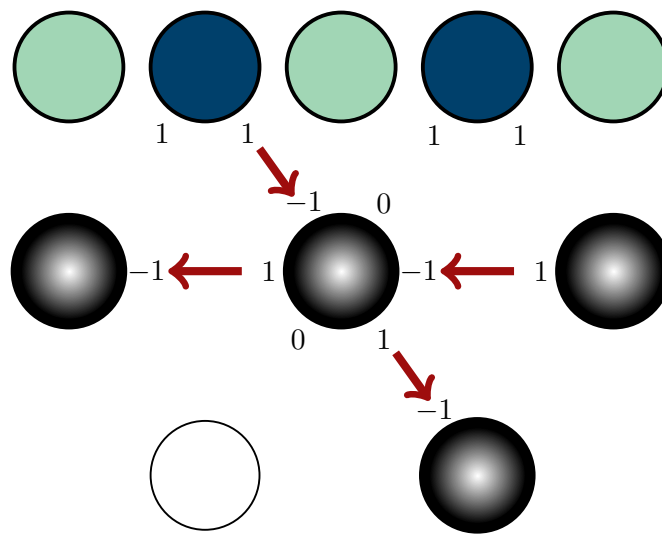


Figura 36 – Figura representativa da camada de contato no confinamento hidrofílico: as partículas de parede (círculos em azul claro e azul escuro) podem formar ligações de hidrogênio com o fluido confinado (para isso, os dois braços das partículas de paredes são doadores, ou seja $\zeta_k^B = +1$); os círculos pretos e brancos representam os sítios do fluido confinado, que podem ou não, estar ocupados. As setas, em vermelho, representam ligações de hidrogênio.

5.1 O Sistema

É permitido que as partículas do fluido confinado interajam com as partículas das paredes, e para isso, fizemos os braços das partículas de parede serem doadores de elétrons, ou seja, fizemos $\zeta_k^B = +1$. As interações entre fluido e parede confinante são sempre atrativas, com estado de braços fixos, caracterizando o confinamento hidrofílico (ver Fig. 36). Através da escolha de $u_p = 2$, fazemos a interação fluido-parede maior que a interação fluido-fluido, tornando a formação de ligações de hidrogênio entre partículas de fluido e partículas de parede mais favoráveis energeticamente.

5.2 Diagrama De Fases

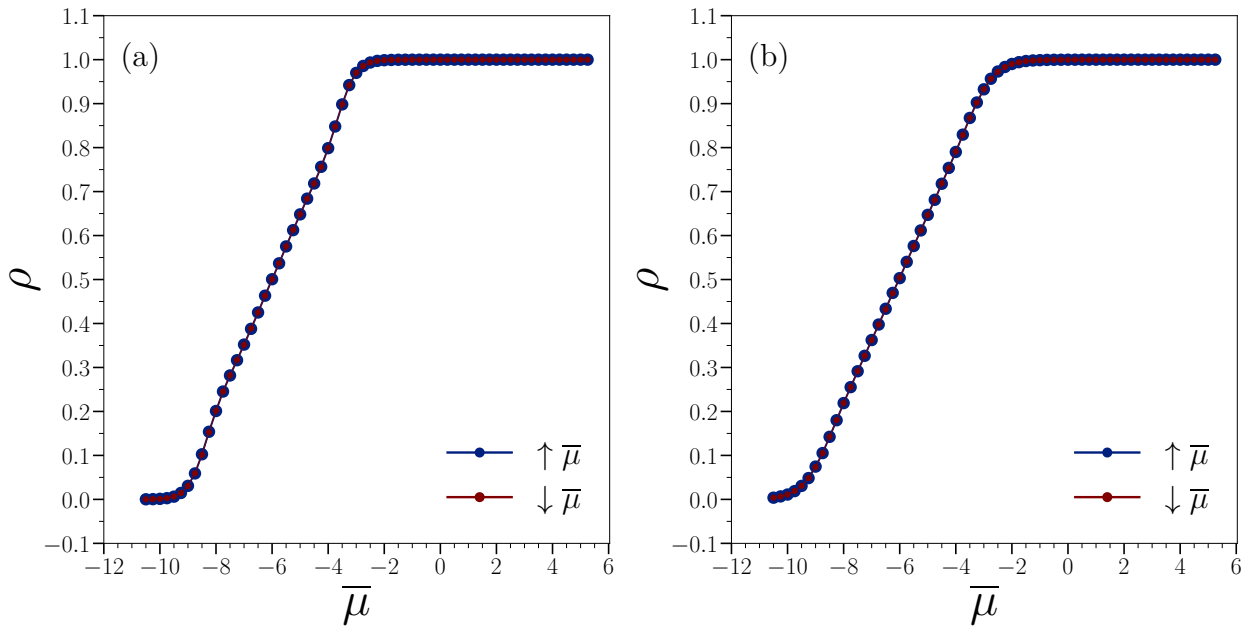


Figura 37 – Densidade versus potencial químico reduzido para $L_x = 2$ e (a) $\bar{T} = 0.30$ e (b) $\bar{T} = 0.45$.

Iniciamos a análise pela rede com duas camadas de partículas sob confinamento, $L_x = 2$. Na figura 37, mostramos a densidade do sistema como função do potencial químico reduzido. Para todas as temperaturas, $\bar{T} = 0.30$ a 0.45 , observamos que assim como no caso hidrofóbico, no confinamento hidrofílico extremo não só não é observada transição de fases, como também a fase LDL não é formada, e nenhuma nova estruturação surge com a variação do potencial químico. O que não surpreende, já que o sistema é quasi-unidimensional e sistemas de uma dimensão não apresentam transições de fases para interações de curto alcance. Esse grau de confinamento ainda faz com que a fase gasosa apareça para uma faixa menor de potencial químico, ocorrendo até $\bar{\mu} \cong -9$ e a fase HDL surja em potenciais químicos mais baixos, levando, portanto, a uma maior ocorrência desta fase ao longo da variação do potencial químico. Aqui a parede atrativa funciona como um potencial químico local mais elevado, contribuindo para um aumento no potencial químico global do sistema. Dessa forma, a rede é preenchida por moléculas de água a potenciais químicos expressivamente mais baixos quando comparado ao sistema *bulk*. Fato esse que vai na contraposição do caso hidrofóbico, para o mesmo tamanho de rede, onde a fase GAS persiste em potenciais químicos mais elevados e a fase HDL quase não sofre mudança quanto à duração da sua ocorrência em relação ao potencial químico.

A fim de verificar se para maiores distâncias entre as paredes confinantes, o confinamento hidrofílico ainda influencia no comportamento do fluido, analisamos o caso com quatro linhas de sítios confinados, ou seja, $L_x = 4$. Para esse tamanho de rede, a densidade versus potencial químico reduzido (ver figura 38) mostra a presença da fase

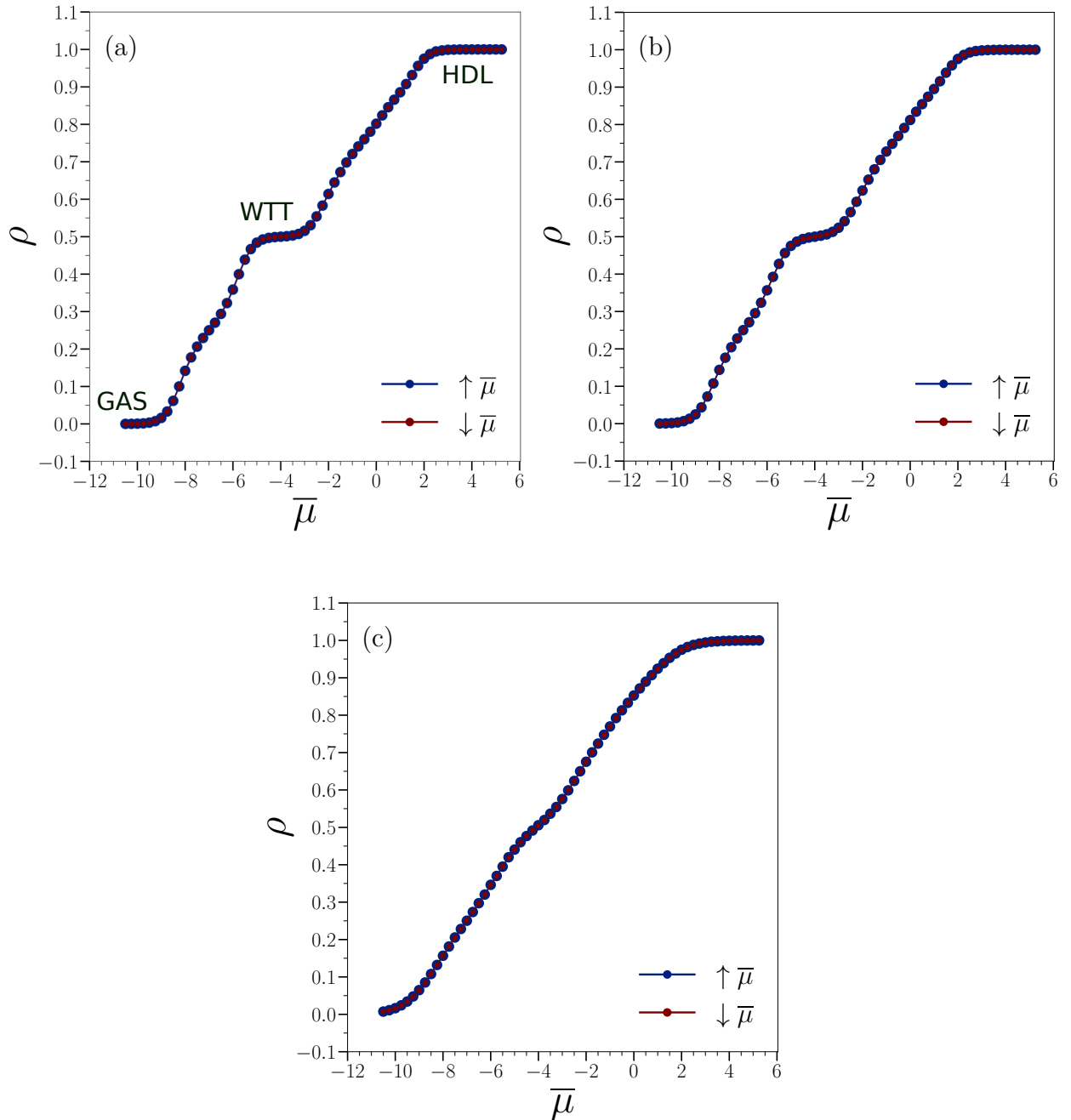


Figura 38 – Densidade versus potencial químico reduzido para $L_x = 4$ e (a) $\bar{T} = 0.30$, (b) $\bar{T} = 0.35$ e (c) $\bar{T} = 0.60$.

GAS a baixos potenciais químicos, até $\bar{\mu} \cong -9$, e a fase HDL para $\bar{\mu}$ mais elevado, a partir de $\bar{\mu} \cong 2$. Notamos que à medida em que o potencial químico é elevado, a rede, inicialmente vazia, é preenchida gradualmente, à partir das camadas de contato que estão próximas à matriz hidrofílica. A interação entre partículas de fluido e parede é mais atrativa do que a interação entre partículas de fluido. Logo, é energeticamente mais favorável ao sistema que as moléculas de água formem ligações de hidrogênio com as partículas de paredes. No início do preenchimento da rede, quando cada molécula de água das camadas de contato faz duas ligações de hidrogênio com as partículas de paredes, devido a uma questão de

angulação, não é possível formar ligações de hidrogênio entre vizinhos de fluido presentes nessas camadas. Assim, a baixos potenciais químicos ($\bar{\mu}$ entre -7.5 e -6.5), os sítios das camadas de contato são preferencialmente ocupados de maneira alternada, a fim de evitar a punição energética por ter vizinhos de água sem formar ligações de hidrogênio entre si. Uma fotografia dessa região é mostrada na figura 39 (a). Uma nova estrutura aparece em potenciais químicos ainda baixos, entre $\bar{\mu} \cong -5.25$ e $\bar{\mu} \cong -3$, com $\rho = 0.5$. A fotografia do sistema em $\bar{\mu} = -4$, figura 39 (b), mostra essa nova estrutura, onde as camadas em contato com as paredes estão completamente cheias e a fase GAS se estabelece nas camadas centrais. Devido a essa configuração, em que as camadas imediatamente em contato com as paredes ficam repletas de moléculas de água, ou seja, há um molhamento das camadas de contato, chamamos essa fase de “*wetting*” (WTT). Como em $L_x = 4$ as duas camadas de contato correspondem à metade do volume da rede confinada, a ocupação total dessas camadas explica $\rho = 0.5$.

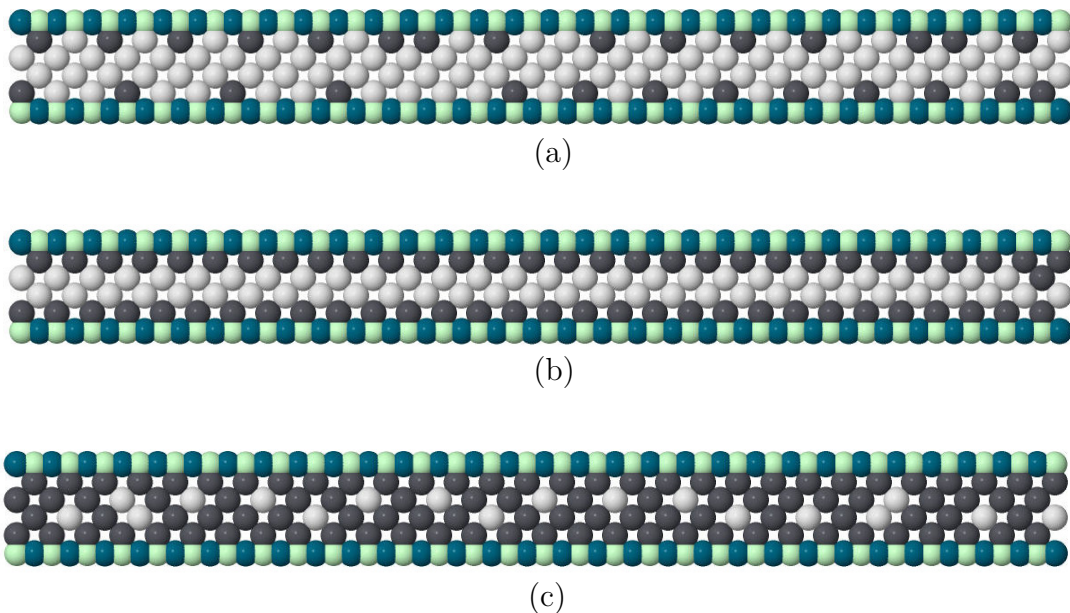


Figura 39 – Foto da rede confinada 4x30 no plano x-y a $\bar{T} = 0.30$: em (a) $\bar{\mu} = -7.0$, (b) $\bar{\mu} = -4.0$ e (c) $\bar{\mu} = 0.75$

O surgimento dessa fase de “molhamento” pode ser explicado pelo fato de que as paredes atrativas, no confinamento hidrofílico do nosso modelo, funcionam como um potencial químico local mais elevado, levando a ocupação de sítios nas camadas de contato mesmo em potenciais químicos baixos, onde se esperaria que ocorresse a fase GAS, se comparado ao sistema não confinado. A formação de ligações de hidrogênio entre as partículas da rede é energeticamente favorável ao sistema.

Nenhuma transição de fase entre as fases gás e *wetting*, e entre *wetting* e líquido de alta densidade é observada, mas sim uma passagem contínua entre essas estruturas, indicando que o confinamento suprime essa transição ou que a mesma ocorre para tem-

peraturas muito mais baixas, e que necessitariam de simulações mais longas para serem observadas. Se houver alguma transição, esta ocorre para uma temperatura mais baixa do que as temperaturas estudadas para esse sistema.

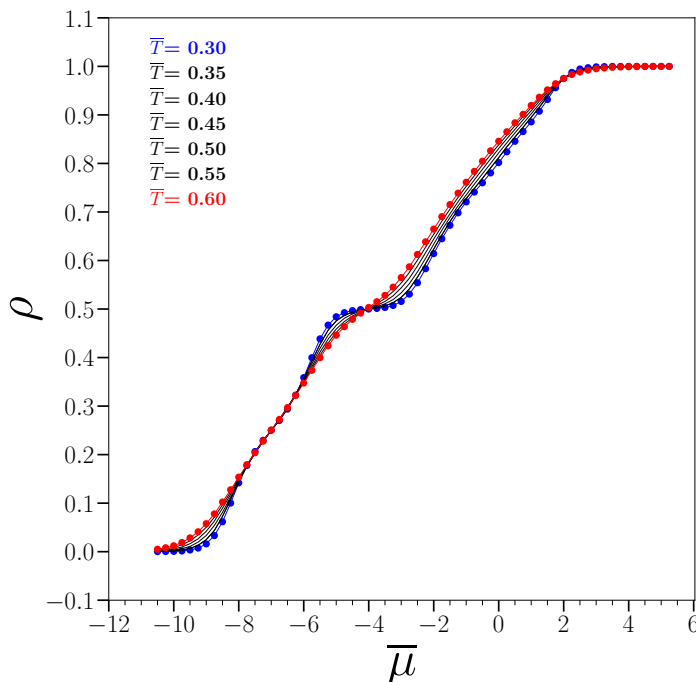


Figura 40 – Densidade versus potencial químico reduzido para $L_x = 4$ e diferentes temperaturas .

Com o aumento da temperatura e conseqüente diminuição do número médio de ligações de hidrogênio por sítio, notamos o desaparecimento da nova estrutura, WTT, e a passagem contínua da fase GAS para a fase HDL, como pode ser observado na figura 40.

A partir da figura 41, é possível observar como as densidades das diferentes regiões do sistema se comportam com a variação de $\bar{\mu}$. Com a elevação do potencial químico, chegando em torno de $\bar{\mu} \cong -5$, as camadas de contato ficam preenchidas e a densidade total do sistema chega a 0.5, correspondendo assim à metade da rede ocupada. Esse valor de densidade se mantém até $\bar{\mu} \cong -3$, quando, a partir de então, os sítios das camadas centrais vão sendo ocupados. A ocupação dos sítios das camadas centrais ocorre progressivamente até a rede estar completamente preenchida, atingindo a fase HDL para $\bar{\mu} \geq 2$.

Na configuração *wetting*, o número médio de ligações de hidrogênio por sítio é igual a 1 (ver figura 42). Esse número chega a 2 na fase HDL, à partir de $\bar{\mu} \geq 2$, e, 0 na fase GAS, obviamente, para $\bar{\mu} \leq -9$.

Para observar se essa nova estrutura, *wetting*, está presente em outros graus de confinamento, estudamos também os sistemas $L_x = 6, 8, 10, 12$ e 14. Através das curvas de densidade versus potencial químico reduzido, figura 44, é fácil notar a presença da fase WTT para a rede 6×30 , com densidade em torno de $\rho = 0.33$ e potencial químico

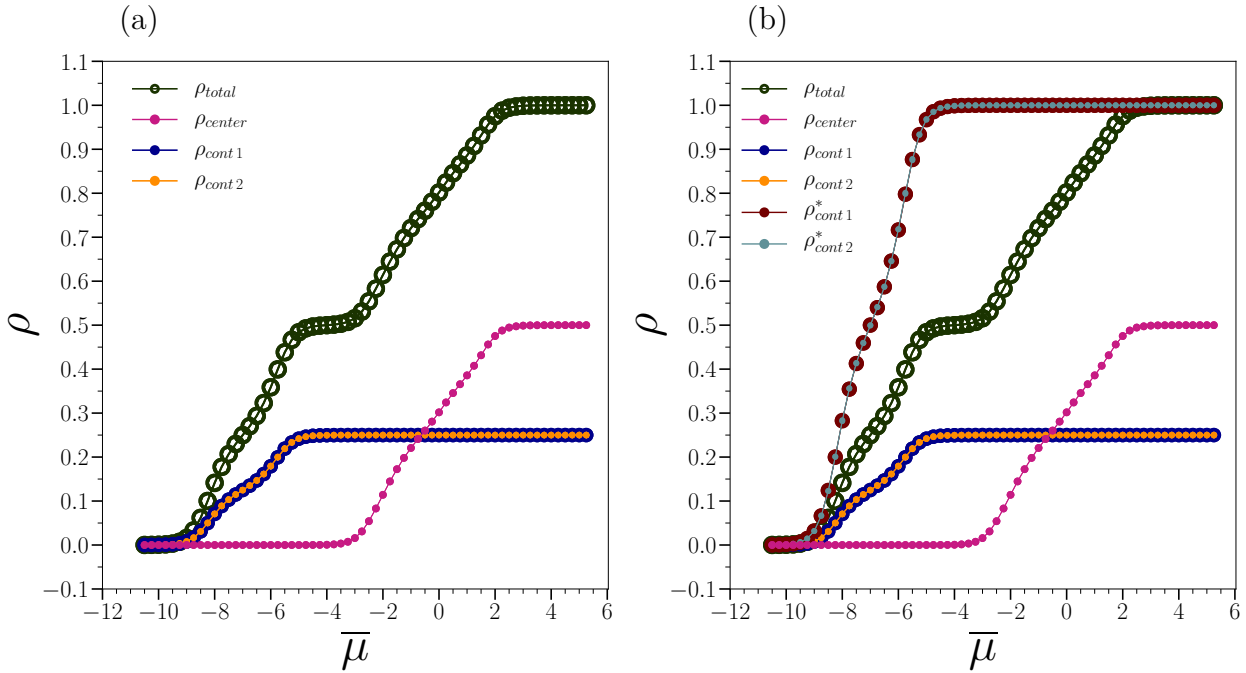


Figura 41 – Comparativo entre as densidades de diferentes regiões do sistema versus potencial químico reduzido para $L_x=4$ e $\bar{T}=0.30$. Em (a): temos a densidade da região central (excluindo as camadas de contato) representada pelos pontos em rosa; a densidade das camadas de contato, superior e inferior, representadas pelos pontos em amarelo e azul, respectivamente; e os círculos verdes referindo-se à densidade total da rede confinada. Em (b): além das densidades no item (a), aqui os pontos em marrom e cinza definem as densidades das camadas de contato, porém, agora, em função do número de sítios das camadas de contato e não mais de sítios totais da rede confinada.

reduzido entre $\bar{\mu} = -5.75$ e -3.0 . Além dessa fase, estão presentes a fase GAS, ocorrendo para baixos potenciais químicos, $\bar{\mu} \leq -9$, e a fase HDL para $\bar{\mu} \geq -2$. Destaca-se também, a presença de uma estruturação que surge para valores de $\bar{\mu}$ entre -1.75 e 1.25 , com densidade correspondente à faixa de $\rho \cong 0.67$ a 0.86 . Nessa configuração, como mostrado na figura 43, as moléculas do fluido preenchem completamente as camadas de contato e nas camadas centrais as partículas se dispõem em uma estrutura que se assemelha à fase LDL. Assim, identificamos essa nova estruturação como uma fase LDL com interferência das paredes atrativas que molham as camadas de contato (ILDL, do inglês “*interfered LDL*”).

Muitos sistemas de água sob confinamentos em nanoescala exibem diferentes estruturas multifásicas [115, 116]. As estruturas formadas dependem das interações água-superfície, geometria e tamanho do confinamento. Em particular, o umidescimento de superfícies hidrofílicas é frequentemente observado [117, 118].

Há uma mudança extremamente suave da fase gasosa para a fase “*wetting*”. Entre as fases WTT e ILDL, observamos uma variação abrupta na densidade do sistema, indicando transição de primeira ordem. Nenhuma transição entre as estruturas ILDL e HDL é observada, mas uma passagem contínua entre essas estruturas, apontando que

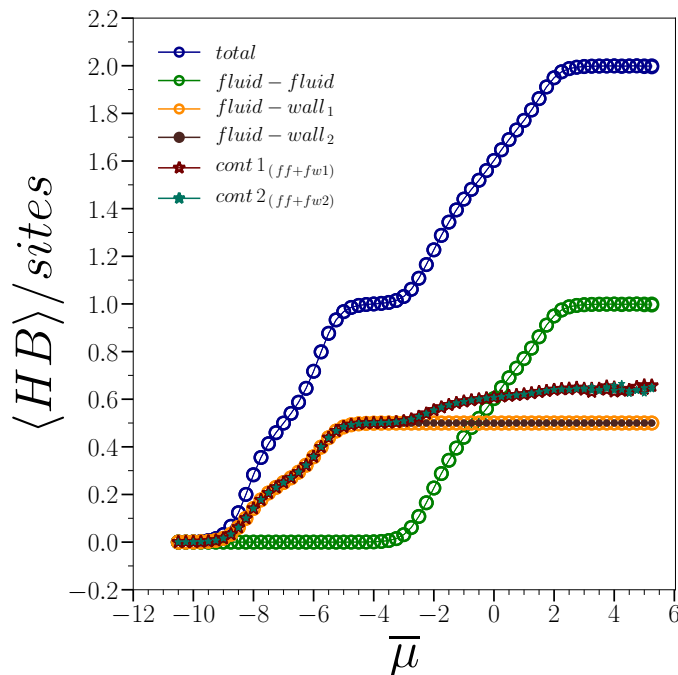


Figura 42 – Média do número de ligações de hidrogênio por sítios versus potencial químico reduzido para $L_x = 4$ e $\bar{T} = 0.30$. Os círculos azuis representam a média do número total de ligações de hidrogênio, fluid- fluido e fluido- parede, em função do número total de sítios da rede confinada. As ligações feitas apenas entre fluido- fluido são representadas pelos círculos verdes; fluido- parede pelos círculos amarelos e marrons; e as estrelas referem-se também às ligações fluido- parede, porém, sendo a média dessas em função do número de sítios da camada de contato e não de sítios totais.

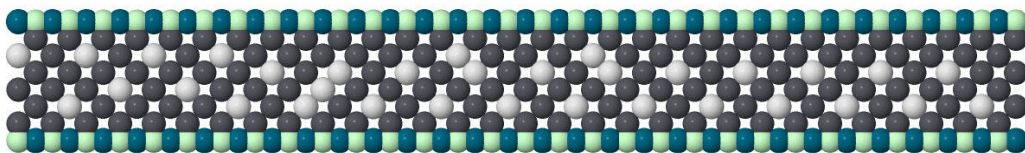


Figura 43 – Foto da rede confinada 6×30 no plano x-y a $\bar{T} = 0.30$ e $\bar{\mu} = 0.75$, onde a fase ILDL (LDL com interferência das paredes atrativas que molham as camadas de contato) é mostrada.

o confinamento suprime essa transição ou que a mesma ocorre para temperaturas mais baixas.

A partir da figura 45, notamos que na fase *wetting*, as partículas do sistema (no caso, partículas das camadas de contato) fazem, em média, 0.66 ligações de hidrogênio por sítio. Esse número aumenta e chega à uma faixa que varia entre 1.20 e 1.72 ligações de hidrogênio na configuração em que a fase LDL é interferida pelas paredes, ILDL. Na fase HDL, as partículas formam em média 2 ligações por sítio.

Quando aumentamos a distância entre as paredes confinantes para $L_x = 8$ (figura

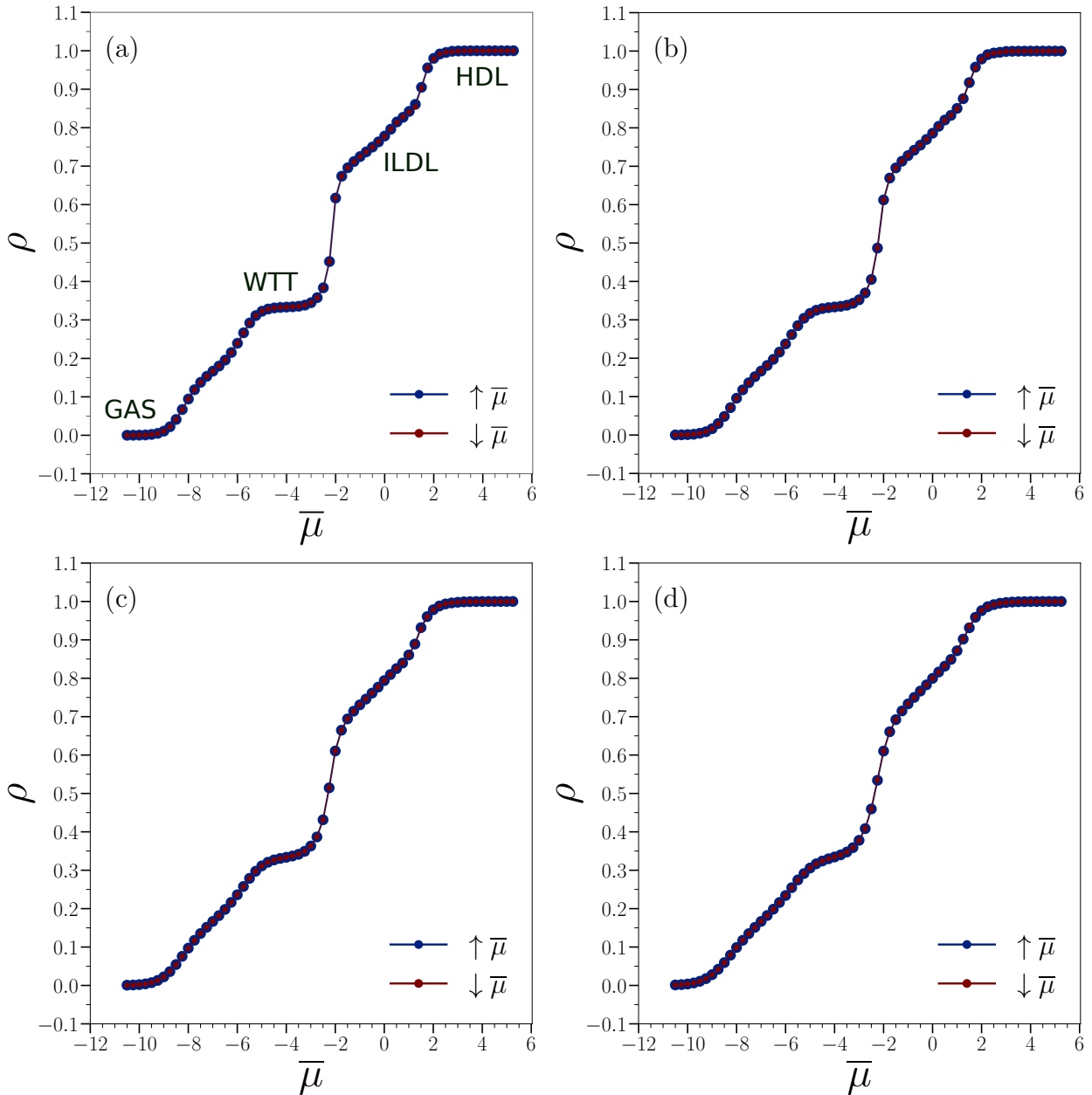


Figura 44 – Densidade versus potencial químico reduzido para $L_x = 6$ e (a) $\bar{T} = 0.30$, (b) $\bar{T} = 0.35$, (c) $\bar{T} = 0.40$ e (d) $\bar{T} = 0.45$.

46), a $\bar{T} = 0.30$, a rede vai sendo ocupada continuamente, desde $\bar{\mu} = -8.75$, preferencialmente com os sítios em contato com as paredes atrativas sendo ocupados de maneira alternada, até que ambas as camadas de contato estejam totalmente ocupadas, em torno de $-4.75 \leq \bar{\mu} \leq -3.25$. Nesse ponto, o sistema encontra-se na fase “wetting” e transiciona para a fase ILDL, e a partir dessa, para potenciais químicos mais elevados, sofre outra transição, agora para a fase HDL. As fases da rede 8×30 são mostradas na figura 47. Logo, observamos duas transições de primeira ordem para baixos valores de \bar{T} : a transição entre as fases *wetting* e líquido de baixa densidade sob interferência da parede, WTT- ILDL, e a transição dessa última fase para a líquido de alta densidade, ILDL- HDL.

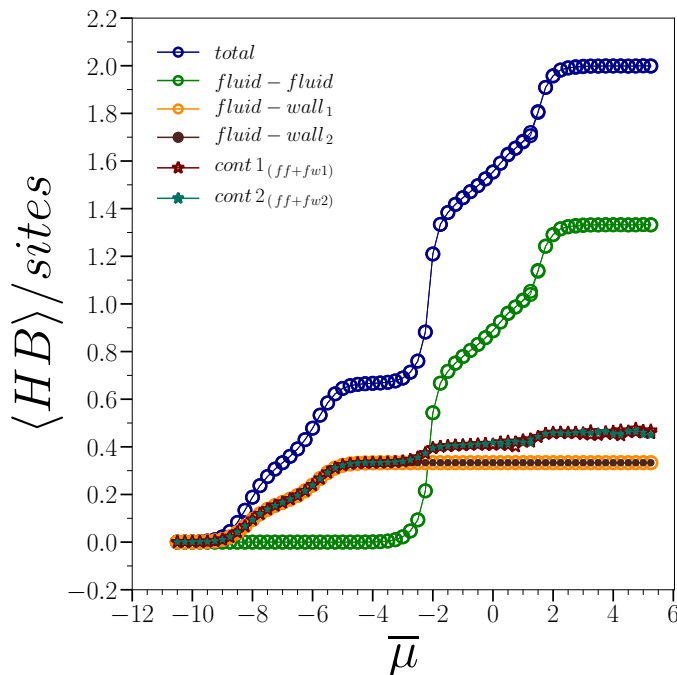


Figura 45 – Média do número de ligações de hidrogênio por sítios versus potencial químico reduzido para $L_x=6$ e $\bar{T}=0.30$. Os círculos azuis representam a média do número total de ligações de hidrogênio, fluid- fluido e fluido- parede, em função do número total de sítios da rede confinada. As ligações feitas apenas entre fluido- fluido são representadas pelos círculos verdes; fluido- parede pelos círculos amarelos e marrons; e as estrelas referem-se também às ligações fluido- parede, porém, sendo a média dessas em função do número de sítios da camada de contato e não de sítios totais.

A fim de identificar, de forma aproximada, o ponto crítico que finaliza a transição ILDL-HDL, analisamos mais temperaturas para $L_x=8$ e identificamos $\bar{T}_{(ILDL-HDL)}=0.50$ e $\bar{\mu}_{(ILDL-HDL)}=1.63$.

O número médio de ligações de hidrogênio por sítio versus potencial químico reduzido é mostrado na figura 48, e também exibe mudanças abruptas. A fase WTT apresenta, em média, 0.5 ligações de hidrogênio por sítio. Esse valor varia de 1.25 a 1.66 na fase ILDL, e chega a aproximadamente 2 quando a rede está cheia, na fase HDL.

Na figura 48, podemos notar o comportamento da curva $\langle HB \rangle / sites$ x $\bar{\mu}$ para diferentes regiões da rede confinada, a $\bar{T}=0.30$. Observe que o número de ligações de hidrogênio nas camadas de contato, $\langle HB \rangle^{cont} / sites$, se mantém igual a 0.25, quando a camada está cheia, para $-4.75 \leq \bar{\mu} \leq -3$. Até aqui, as ligações ocorrem apenas entre partículas de fluido e partículas de parede. A partir de $\bar{\mu} > -3$, além das ligações com as paredes, as partículas de fluido começam a formar ligações de hidrogênio entre si.

Analisando sistemas maiores, $L_x=10, 12$ e 14 , através da figura 49, notamos, para temperatura fixa $\bar{T}=0.30$, que à medida que L_x aumenta, a temperatura crítica da

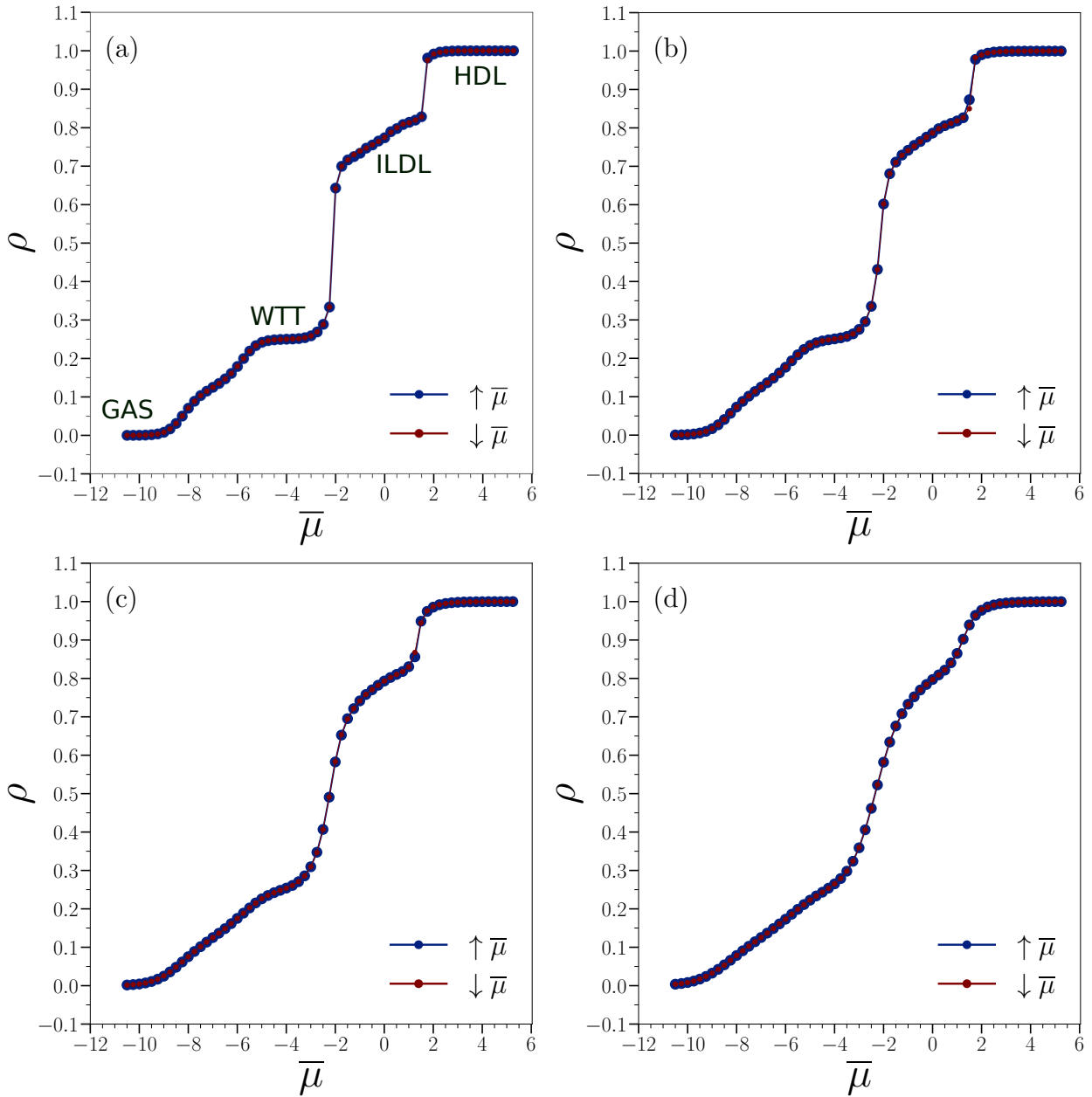


Figura 46 – Densidade versus potencial químico reduzido para $L_x = 8$ e (a) $\bar{T} = 0.30$, (b) $\bar{T} = 0.35$, (c) $\bar{T} = 0.40$, (d) $\bar{T} = 0.45$, (e) $\bar{T} = 0.50$, (f) $\bar{T} = 0.55$ e (g) $\bar{T} = 0.60$

transição ILDL- HDL também aumenta. Apresentamos o comportamento da temperatura crítica em função da variação do grau de confinamento na figura 52. O valor de $L_x = 30$, correspondente ao ponto crítico do sistema *bulk*, é o valor finito simulado, sem contar com as condições de contorno periódicas (as quais tornam o sistema não confinado infinito). Podemos notar que a temperatura crítica da transição ILDL- HDL aumenta à medida em que a distância entre as paredes confinantes se torna maior, mas sendo inferior à temperatura da transição LDL- HDL no sistema *bulk*, mesmo para o maior tamanho de rede simulado.

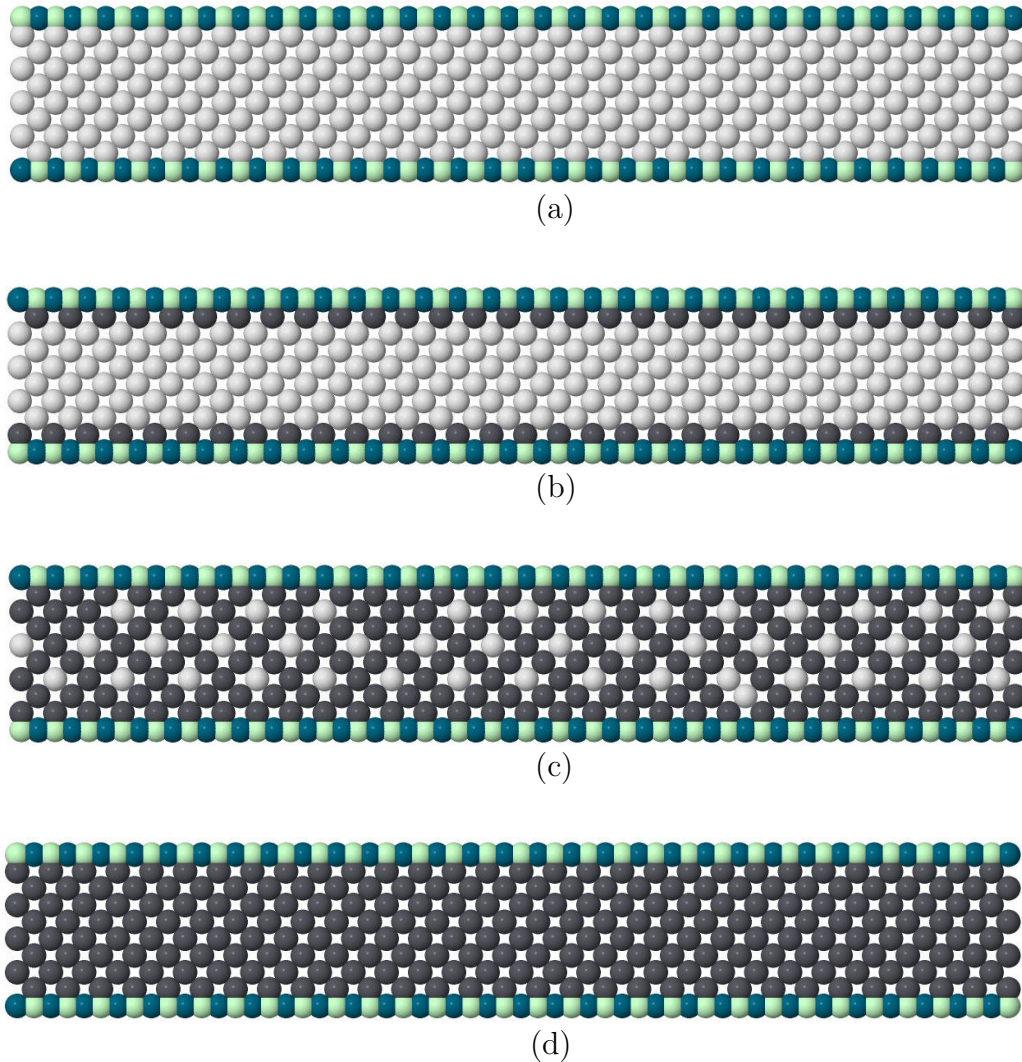


Figura 47 – Fotos da rede confinada 8×30 no plano x-y a $\bar{T} = 0.30$, mostrando suas fases: em (a) GAS ($\bar{\mu} = -10.0$), (b) WTT ($\bar{\mu} = -4.0$), (c) ILDL ($\bar{\mu} = 0.75$) e (d) HDL ($\bar{\mu} = 4.0$).

Ao investigar a densidade total do sistema em função do potencial químico a $T = 0.30$, figura 51 (a), observamos um comportamento distinto entre $L_x = 2$ e os demais tamanhos de rede. Para $L_x = 2$, o sistema, inicialmente vazio (fase GAS), vai enchendo à medida que o $\bar{\mu}$ aumenta, e chega na fase HDL, com a rede cheia para $\bar{\mu} \geq -3$. Nesse caso, contabilizamos a densidade total como a densidade das camadas de contato. Quando as camadas de contato ficam totalmente ocupadas, a rede está cheia ($\rho = 1$). Para os outros tamanhos de rede, após a ocupação completa dos sítios das camadas de contato (ponto em que é atingida a fase *wetting*), os sítios das camadas centrais vão sendo ocupados numa tentativa frustrada de alcançar a configuração LDL do sistema *bulk*. Devido à presença das paredes atrativas, a fase ILDL (fase LDL com interferência das paredes hidrofílicas

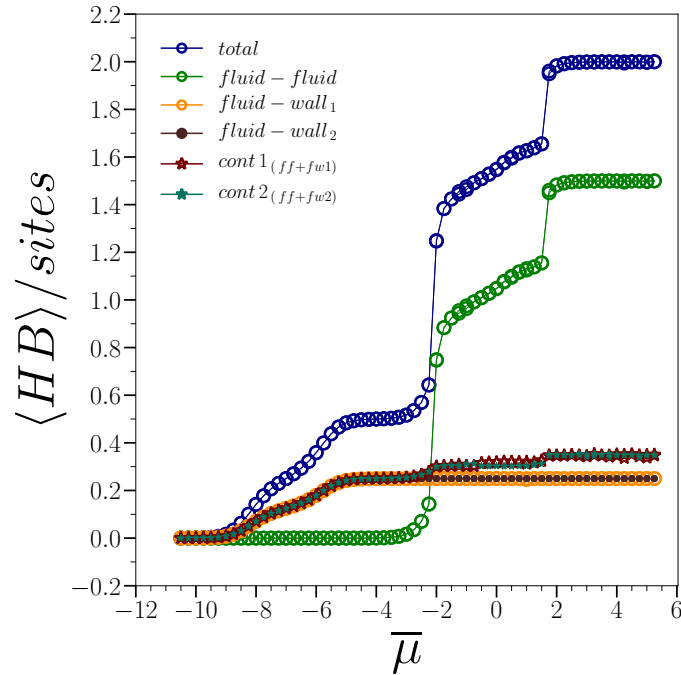


Figura 48 – Média do número de ligações de hidrogênio por sítios versus potencial químico reduzido para $L_x = 8$ e $\bar{T} = 0.30$. Os círculos azuis representam a média do número total de ligações de hidrogênio, fluido- fluido e fluido- parede, em função do número total de sítios da rede confinada. As ligações feitas apenas entre fluido- fluido são representadas pelos círculos verdes; fluido- parede pelos círculos amarelos e marrons; e as estrelas referem-se também às ligações fluido- parede, porém, sendo a média dessas em função do número de sítios da camada de contato e não de sítios totais.

que molham as camadas de contato) é formada em vez da fase LDL. Podemos notar que a influência das paredes atrativas sobre o comportamento do sistema quando comparado ao do *bulk* torna-se menor à medida que L_x aumenta. O que pode ser explicado pela menor relevância da contribuição de um potencial químico local para o potencial químico global conforme o tamanho do sistema confinado aumenta. Fato esse confirmado pelo enchimento sutilmente tardio da rede, conforme o potencial químico é elevado, para maiores valores de L_x .

Na figura 51 (b), o comportamento do número médio de ligações de hidrogênio por sítio em função do potencial químico (especificamente rota crescente de $\bar{\mu}$) é mostrado para os diferentes graus de confinamento simulados a $\bar{T} = 0.30$. Para todos os tamanhos, em $\bar{\mu}$ elevados, na fase HDL (rede cheia, $\rho = 1$), o número médio de ligações por sítio é 2. Esse é o mesmo valor encontrado para a fase HDL no sistema *bulk*.

Com a diminuição do grau de confinamento, espera-se a recuperação do comportamento do sistema *bulk*. Apesar da densidade da fase *wetting* apresentar valor cada vez menor conforme o sistema aumenta, tendendo à zero no limite em que L_x é suficientemente grande, e da diminuição do intervalo de densidade da fase ILDL, com tendência em reesta-

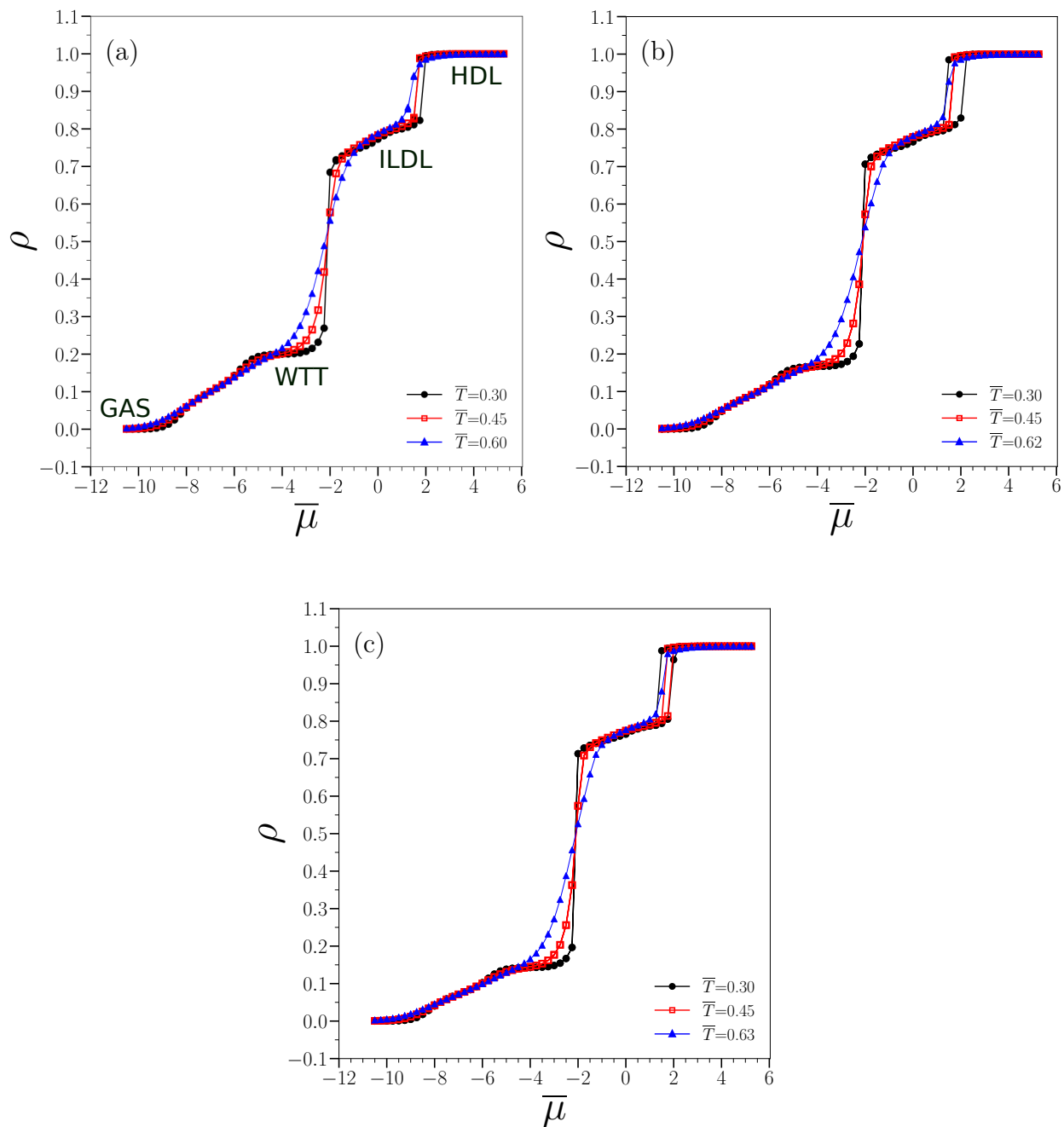


Figura 49 – Densidade versus potencial químico reduzido para várias temperaturas reduzidas e (a) $L_x = 10$, (b) $L_x = 12$ e (c) $L_x = 14$.

belecer a fase LDL do *bulk*, onde $\rho = 0.75$, o aumento de L_x não retoma o comportamento do sistema não confinado. Assim, mesmo para o maior tamanho simulado, $L_x = 14$, a fase LDL, como vista no sistema *bulk*, não é recuperada, bem como a fase WTT ainda se faz presente (figura 50). Com isso, observamos a transição entre as fases ILDL e HDL, em vez da transição LDL- HDL, com $T_{c(ILDL-HDL)} < T_{c(LDL-HDL)}$.

Podemos então dizer que o comportamento do sistema *bulk* só pode ser recuperado para redes grandes o suficiente, de maneira que a influência das paredes atrativas, e

consequente frustração estrutural, torna-se desprezível.

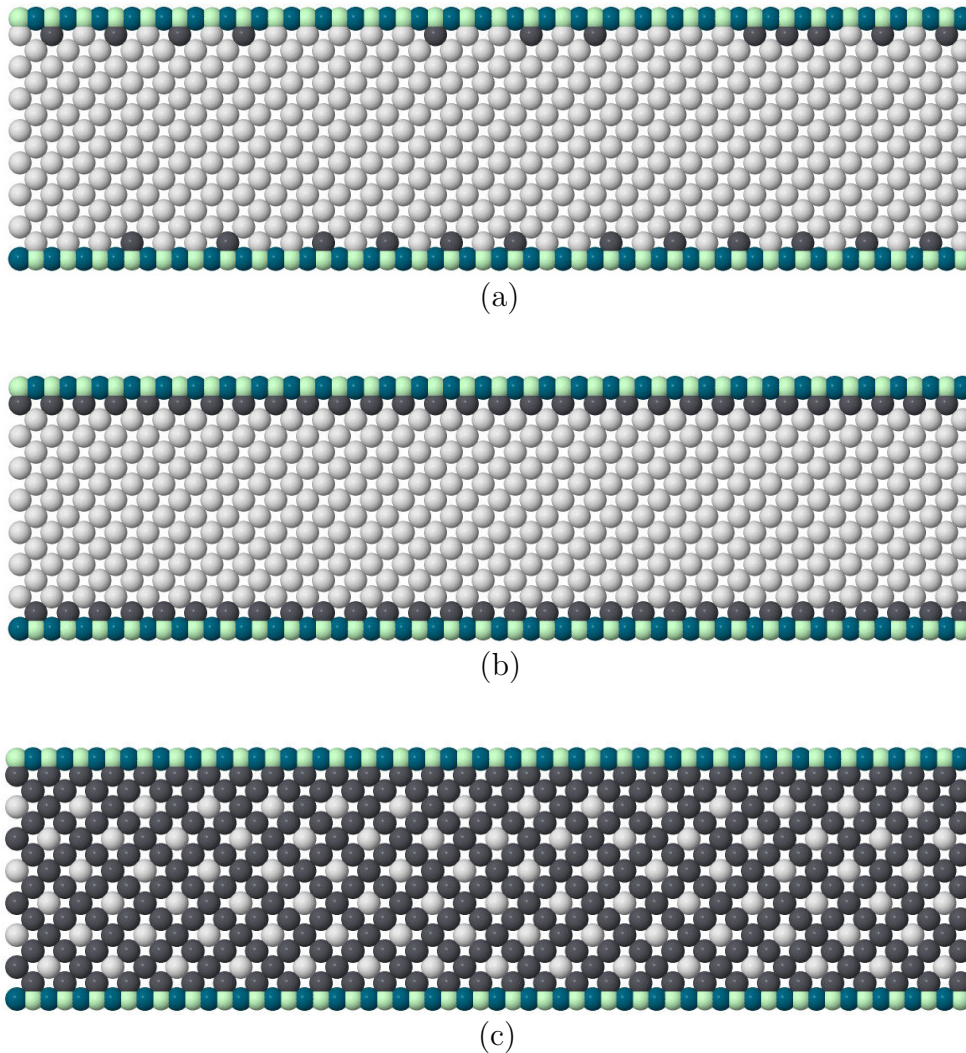


Figura 50 – Fotos da rede confinada 14x30 no plano x-y a $\bar{T} = 0.30$, mostrando suas fases: em (a) início do enchimento alternado da rede ($\bar{\mu} = -7.75$), (b) WTT ($\bar{\mu} = -4.0$) e (c) ILDL ($\bar{\mu} = 0.75$).

Como já dito, o confinamento introduz dois novos fatores não presentes no bulk: a interação fluido-parede e a limitação geométrica, que pode afetar a organização das partículas. Diferentemente do confinamento hidrofóbico, há um empacotamento elevado nos sistemas hidrofílicos. Devido à sua maior especificidade estrutural, o confinamento hidrofílico leva a uma competição entre a estrutura imposta pela parede ao fluido e a estrutura intrínseca do mesmo. Essa competição é conhecida como frustração estrutural. Portanto, a interação com a superfície confinante interfere na estruturação do fluido confinado, alterando a orientação e o número de ligações de hidrogênio que as moléculas de água podem formar. Essas interações frustradas ou concorrentes resultam em discrepâncias

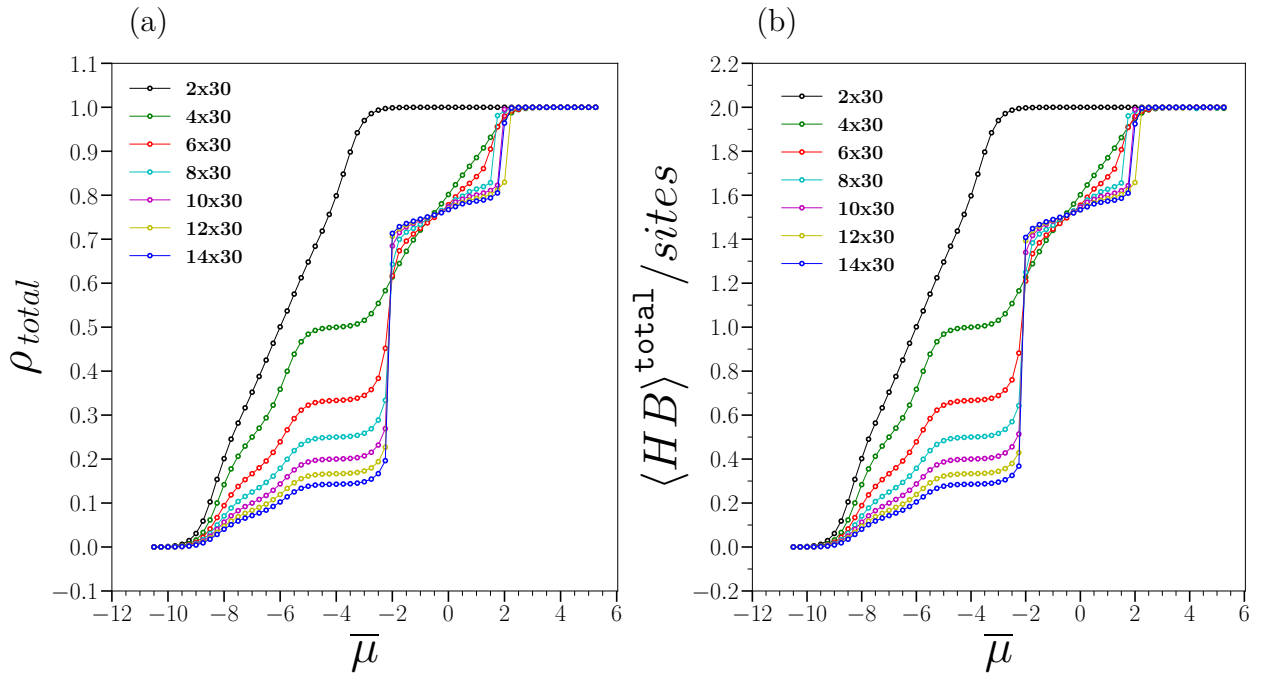


Figura 51 – Densidade total versus potencial químico reduzido à $\bar{T} = 0.30$ para diferentes valores de L_x em (a). E em (b): média do número total de ligações de hidrogênio, fluido- fluido e fluido- parede, em função do número total de sítios da rede confinada versus potencial químico reduzido para os diferentes graus de confinamento do sistema simulados à $\bar{T} = 0.30$.

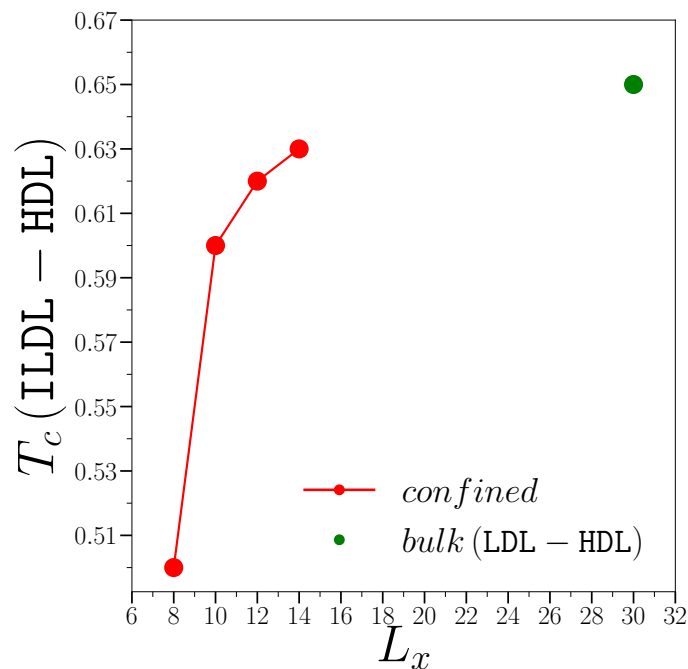


Figura 52 – Temperaturas críticas das transições ILDL- HDL, no sistema confinado, e LDL- HDL, no sistema *bulk*, como função de L_x .

no comportamento do sistema quando comparado com o *bulk* [2]

Como consequência da frustração na geometria ou forças, novas estruturas podem ser observadas [115,116,119]. A dificuldade de propagação do empacotamento nas camadas subsequentes faz com que as estruturas locais sejam distintas da configuração do sistema como um todo. As camadas imediatamente em contato com as paredes confinantes podem apresentar configurações estruturais, e também termodinâmicas, diferentes das camadas mais internas, resultando em um comportamento estrutural não homogêneo (com ligações de hidrogênio que variam com a distância da superfície confinante) [120,121].

Muito frequentemente, as moléculas de água em interfaces de proteínas são frustradas nas oportunidades de ligações de hidrogênio devido ao confinamento em nanoescala, que podem levar a diferenças funcionais e dar origem a grandes efeitos biológicos [122].

Apesar de se tratar de sistemas finitos, nas figuras 53 e 54, os confinamentos simulados 4x4 e 6x6 nos ajudam na elucidação do comportamento da água confinada do nosso modelo de confinamento hidrofílico. A parede atrativa compete com as interações água-água e são energeticamente mais favoráveis em formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água (interação fluido-parede é mais atrativa que a interação fluido-fluido). Observamos como a tentativa de organização imposta pela matriz confinante tem o impacto diminuído conforme a distância da superfície aumenta. Logo, a propagação da estrutura imposta pela parede ao longo das camadas mais internas vai se tornando menor.

Na rede 4x4, com o aumento do potencial químico e conseqüente aumento da densidade do sistema, observamos como essa competição afeta a organização das ligações de hidrogênio nas camadas centrais. Notamos que devido ao confinamento extremo de paredes atrativas, as moléculas de água, sem espaço suficiente para se rearranjarem, se configuram em uma estrutura onde as ligações de hidrogênio possuem orientações bem distintas daquelas observadas nas fases LDL e HDL do sistema *bulk* (ver figuras 19 e 20). Diferentemente, na rede 6x6, que possui menor grau de confinamento (maior espaço para as moléculas de água se reorientarem), a frustração exibida é notavelmente menor, e as configurações das ligações de hidrogênio se assemelham às configurações das fases do sistema não confinado.

5.3 Resumo

Nesse capítulo, analisamos o comportamento da água confinada entre paredes hidrofílicas que formam ligações de hidrogênio com as moléculas de água.

Observamos a formação de uma camada de *wetting* que molha a parede gradativamente. Diferente da *wetting transition*, essa camada é única e opera como um potencial químico que promove o ordenamento da água.

A partir da camada de *wetting*, a estrutura líquido de baixa densidade é formada.

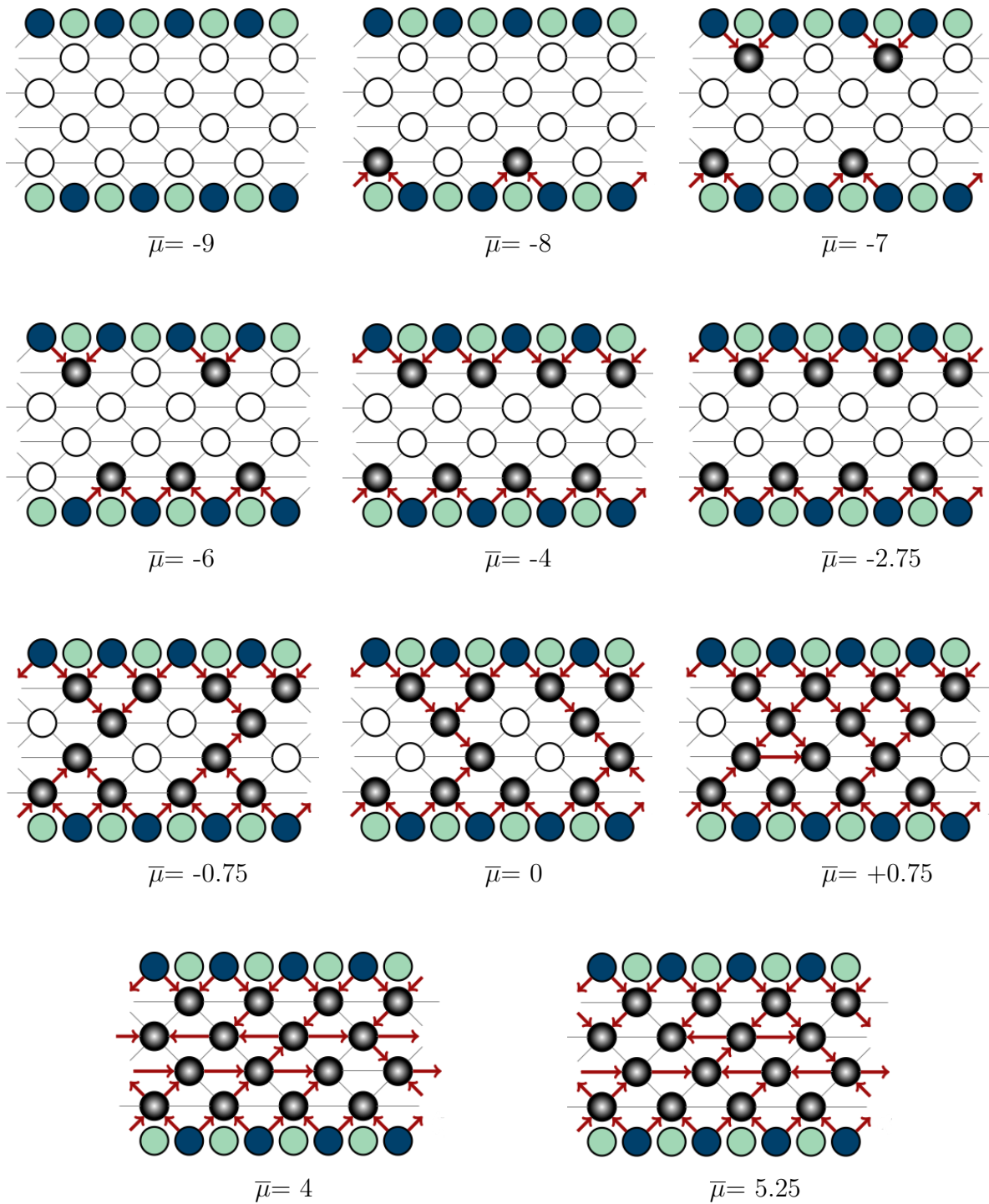
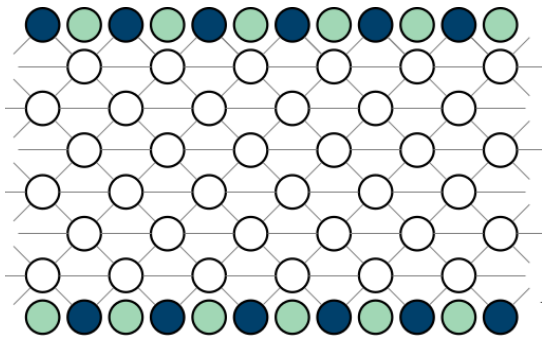


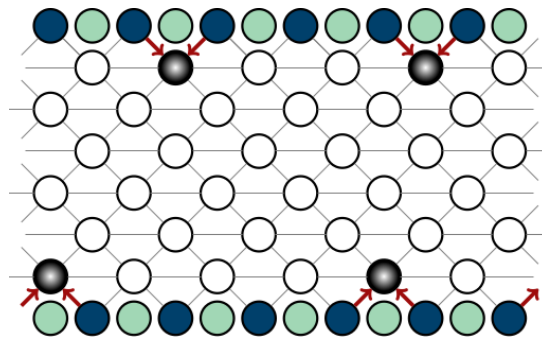
Figura 53 – Ilustração das ligações de hidrogênio (setas em vermelho) da rede confinada 4x4 no plano x-y a $\bar{T} = 0.30$ e sob evolução crescente do potencial químico.

Finalmente, surge a transição entre LDL e HDL, mas nesse caso, para temperaturas mais baixas que o observado no *bulk*, exatamente devido ao mesmo efeito observado no sistema hidrofóbico, a presença das paredes confinantes e conseqüente frustração estrutural.

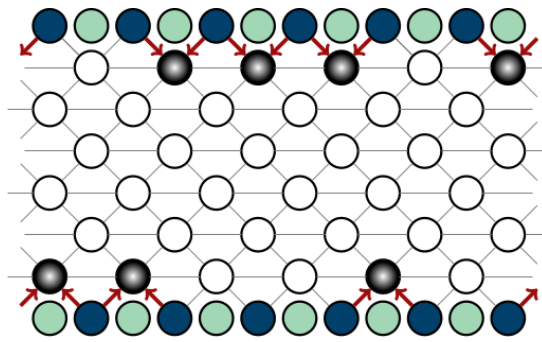
Os resultados desse capítulo estão sendo preparados para publicação. .



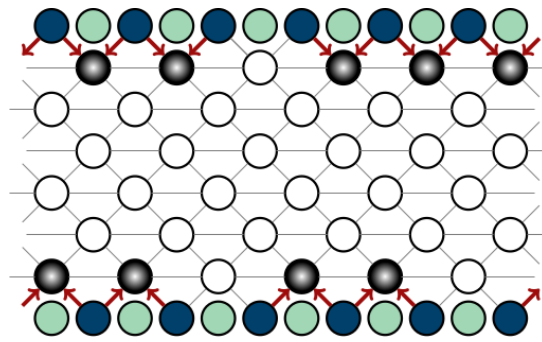
$$\bar{\mu} = -9$$



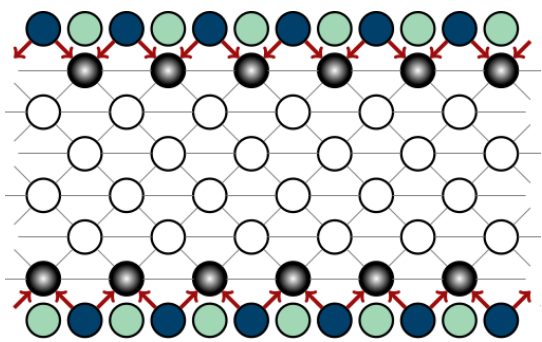
$$\bar{\mu} = -8$$



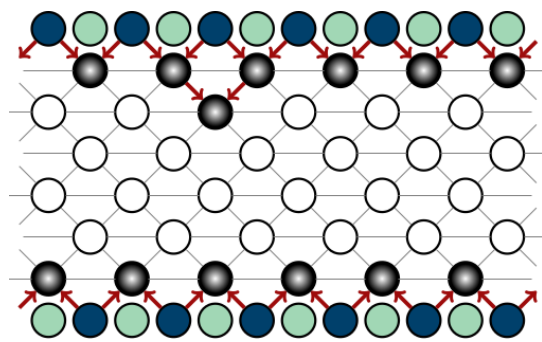
$$\bar{\mu} = -7$$



$$\bar{\mu} = -6$$



$$\bar{\mu} = -4$$



$$\bar{\mu} = -2.75$$

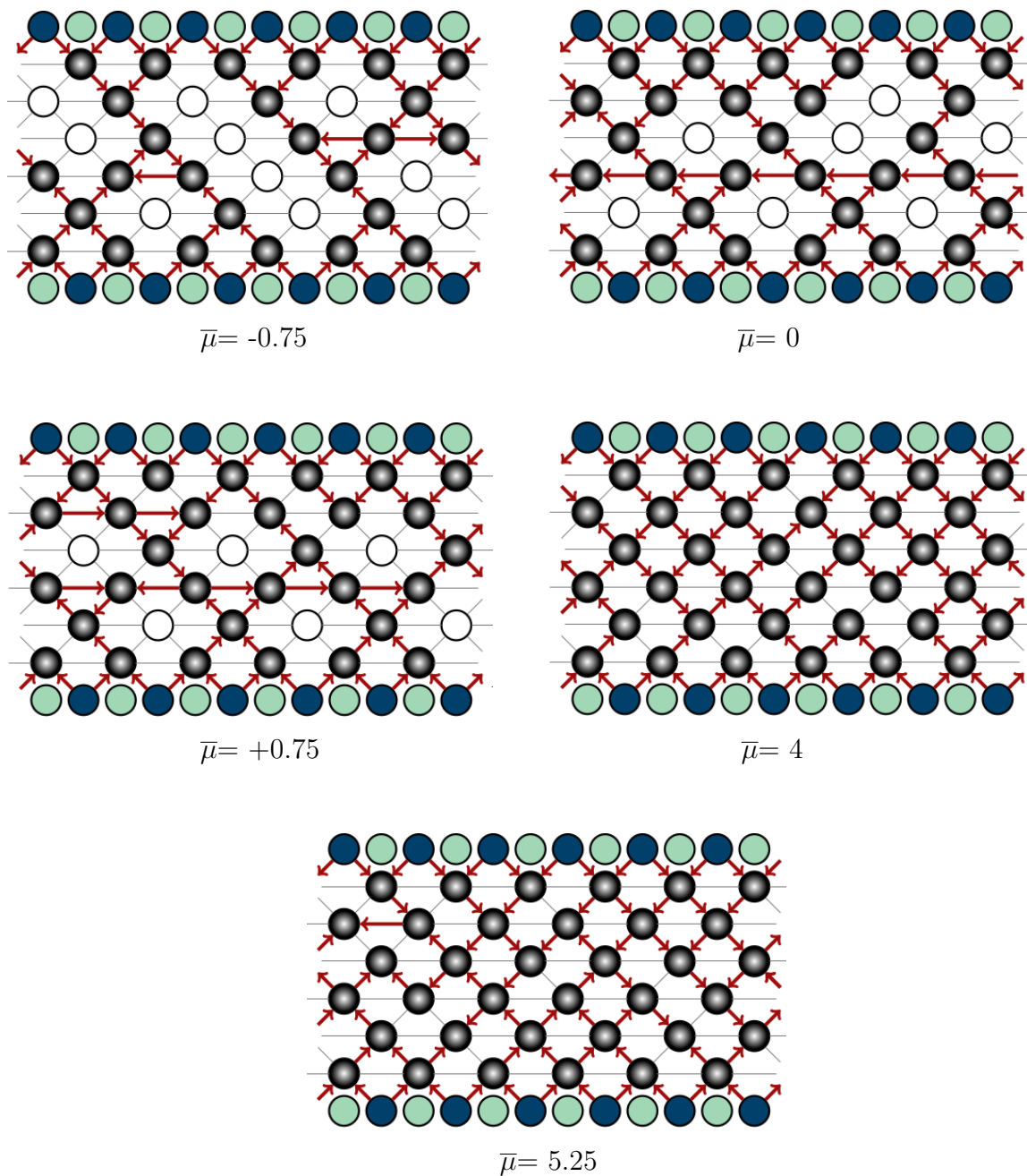


Figura 54 – Ilustração das ligações de hidrogênio (setas em vermelho) da rede confinada 6x6 no plano x-y a $\bar{T} = 0.30$ e sob evolução crescente do potencial químico.

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, investigamos o comportamento das fases de um modelo de gás de rede bidimensional sob confinamentos hidrofóbico e hidrofílico. A escolha de um modelo simples tem por objetivo compreender se o confinamento leva ao surgimento de novas fases, e se o tipo de parede teria influência nesse processo. Essa preocupação se deve ao uso recente de confinamento para compreender propriedades do sistema não confinado (*bulk*). Em particular, exploramos como a temperatura de transição da água confinada depende da natureza da parede confinante e do tamanho do confinamento, e conseqüentemente como é afetado o diagrama de fases da água no plano potencial químico vs. temperatura.

Com o objetivo de compreender a competição entre interações utilizamos um modelo mínimo, um modelo de Gás de Rede Associativo em duas dimensões para o confinamento. Esse modelo, na sua versão não confinada, reproduz o comportamento anômalo da água quanto à sua densidade, difusão, solubilidade, entre outras propriedades dinâmicas e termodinâmicas. O modelo contém o mecanismo subjacente dessas anomalias, que é a competição entre preencher toda a rede via aumento do potencial químico, contra preencher somente sítios vizinhos que consigam fazer ligações de hidrogênio, o que promove o esvaziamento da rede mesmo a potenciais químicos positivos.

Em nosso estudo, variamos o grau de confinamento em uma direção e mantivemos o sistema infinito via condições de contorno periódicas na outra. Avaliamos confinamentos hidrofílico e hidrofóbico, nos quais o fluido confinado pode ou não formar ligações de hidrogênio com a matriz confinante, respectivamente. As simulações foram realizadas através da técnica de Monte Carlo, com o algoritmo de Metropolis no ensemble Grande Canônico.

Para ambos os casos, hidrofílico e hidrofóbico, nossos resultados mostraram que confinamentos extremos suprimem as transições de fase, pois as flutuações suprimem o ordenamento.

No caso do sistema confinado com paredes hidrofóbicas, aumentando o número de camadas, notamos o surgimento da transição LDL- HDL em temperaturas abaixo das observadas no sistema não confinado. À medida que a distância de confinamento, L_x , aumenta, a temperatura crítica LDL- HDL aumenta, se aproximando do valor obtido para o *bulk*, que não é alcançado, uma vez que as camadas de gás em contato com as paredes confinantes afetam a criticalidade até mesmo para os maiores tamanhos do sistema.

Além disso, surge uma nova estrutura, a de líquido de baixa hidratação. Essa é composta por uma fase Líquida de Baixa Densidade em contato com uma camada de gás nas paredes. Essa nova estrutura está presente para todos os tamanhos estudados e sempre

tem apenas uma camada de gás em cada parede. Aqui a parede confinante atua como um potencial químico local inferior, responsável pela formação dessa camada de gás.

A existência da camada de gás nas paredes do confinamento ainda está em debate. Esta foi observada em alguns sistemas confinados [92, 93, 123, 124], mas esteve ausente em outros [76, 125]. Nossa suposição é que a presença da camada semelhante a gás está presente apenas para paredes muito hidrofóbicas [124]. No nosso caso, a interação da ligação água-água é muito atrativa, o que torna a interação água-parede muito hidrofóbica.

Nosso modelo simples sugere que a transição de secagem não é apenas suprimida pela adição de forças atrativas entre as moléculas do líquido, mas também não está presente no confinamento por grandes superfícies como o caso que estudamos.

Nossa análise foi realizada apenas para o caso de paredes rígidas. A flexibilidade das paredes, relevante para sistemas biológicos, pode impactar as camadas, tornando-as menos organizadas [76, 126, 127], particularmente próximo à superfície da parede.

Investigamos, igualmente, o confinamento hidrofílico. Nesse caso, observamos a presença das fases GAS e HDL observadas no sistema não confinado, além de novas estruturas e o enchimento “precoce” da rede devido à presença das paredes atrativas. A parede atrativa funciona como um potencial químico local mais elevado, contribuindo para um aumento no potencial químico global do sistema. Assim, a fase gasosa se torna mais curta e a fase HDL surge em potenciais químicos mais baixos, levando, portanto, a uma maior ocorrência dessa fase ao longo da variação do potencial químico. Dessa forma, a rede é preenchida por moléculas de água a potenciais químicos expressivamente mais baixos quando comparado ao sistema *bulk*.

Ao aumentarmos o potencial químico, a rede, inicialmente vazia, é enchida gradualmente, à partir das camadas de contato que estão próximas à matriz hidrofílica. Como a interação fluido-parede é mais atrativa do que a interação fluido-fluido, então, é energeticamente mais favorável ao sistema que as moléculas de água estabeleçam esse tipo de ligação com as partículas de paredes. No início do preenchimento da rede, quando cada molécula de água das camadas de contato faz duas ligações de hidrogênio com as partículas das paredes, devido a uma questão de angulação, não é possível formar ligações de hidrogênio entre vizinhos de fluido presentes nessas camadas. Assim, a baixos potenciais químicos, os sítios das camadas de contato são preferencialmente ocupados de maneira alternada, a fim de evitar a punição energética por ter vizinhos de água sem formar ligações de hidrogênio entre si.

Ainda em potenciais químicos baixos, a partir de $\bar{\mu} \cong -5.75$, uma nova estrutura surge para $L_x \geq 4$, onde as camadas de fluido em contato com as paredes estão completamente cheias e a fase GAS se estabelece nas camadas centrais. Portanto, há um molhamento das camadas de contato, e chamamos essa nova fase de “wetting” (WTT).

Para confinamentos a partir de $L_x = 6$, outra nova fase surge em potenciais químicos intermediários, $\bar{\mu}$ entre -1.75 e 1.50, com densidades ρ entre 0.67 e 0.86. A nova fase se configura pelas camadas de contato estarem completamente cheias e as camadas centrais com partículas em uma estrutura que se aproxima bastante da fase LDL, mas que sofre interferência das paredes atrativas que molham as camadas de contato, e por isso nomeamos de ILDL, do inglês “*interfered* LDL”. Então, no confinamento hidrofílico, a fase LDL é frustrada devido à interação do fluido confinado com as paredes atrativas, sendo então suprimida e dando lugar a fase ILDL.

Muitos sistemas de água sob confinamentos em nanoescala exibem diferentes estruturas multifásicas [115, 116]. As estruturas formadas dependem das interações água-superfície, molhabilidade da superfície e tamanho do confinamento. Em particular, o umedecimento de superfícies hidrofílicas é frequentemente observado [117, 118].

Transições de primeira ordem surgem entre as fases *wetting* e LDL interferida, e entre essa última e a fase HDL para $L_x \geq 6$ e $L_x \geq 8$, respectivamente. Com o aumento da distância entre as paredes confinantes hidrofílicas, esperava-se a recuperação do comportamento do sistema não confinado. Apesar da densidade da fase *wetting* apresentar valor cada vez menor conforme o sistema aumenta, tendendo à zero no limite em que L_x é suficientemente grande, e da diminuição do intervalo de densidade da fase ILDL, com tendência em reestabelecer a fase LDL do bulk (onde $\rho = 0.75$), o aumento de L_x não retoma o comportamento do sistema não confinado. Assim, mesmo para o maior tamanho simulado, $L_x = 14$, a fase LDL, como vista no sistema *bulk*, não é recuperada, bem como a fase WTT ainda se faz presente. Logo, é observada a transição ILDL- HDL, em vez da transição LDL- HDL, com $T_{c(ILDL-HDL)} < T_{c(LDL-HDL)}$.

Assim, podemos concluir que os sistemas confinados investigados, só podem recuperar o comportamento do sistema *bulk* para redes grandes o suficiente, onde a influência das paredes, e conseqüente frustração estrutural, torna-se desprezível.

Referências

- [1] Chaplin, Martin: *Water Structure and Science*, nov 2018. <http://web.archive.org/web/20201210040133/http://www1.lsbu.ac.uk/water/>. Citado 5 vezes nas páginas 11, 12, 13, 14 e 17.
- [2] Dallagnollo, Patricia Ternes: *Análise do estado single file da água em SWNTs mediante um mmodel do tipo Frenkel-Kontorova*. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 11, 12 e 69.
- [3] Szortyka, Marcia Martins: *Estudo das Propriedades Dinâmicas e Termodinâmicas em Sistemas Tipo Água*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, feb 2010. Citado 12 vezes nas páginas 15, 16, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 e 30.
- [4] Kell, G. S. *J. Chem. Eng. Data*, 20:97, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 18.
- [5] Speedy, R. J. e C. A. Angell: *Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at 45°C*. *The Journal of Chemical Physics*, 65(3):851–858, 1976. Citado na página 16.
- [6] Poole, P. H., F. Sciortino, U. Essmann e H. E. Stanley: *Phase behaviour of metastable water*. *Nature*, 360:324–328, nov 1992. Citado na página 15.
- [7] Kim, Kyung Hwan, Katrin Amann-Winkel, Nicolas Giovambattista, Alexander Späh, Fivos Perakis, Harshad Pathak, Marjorie Ladd Parada, Cheolhee Yang, Daniel Mariédahl, Tobias Eklund *et al.*: *Experimental observation of the liquid-liquid transition in bulk supercooled water under pressure*. *Science*, 370(6519):978–982, 2020. Citado na página 15.
- [8] Mishima, Osamu e H. Eugene Stanley: *The relationship between liquid, supercooled and glassy water*. *Nature*, 396:329 EP –, Nov 1998. <https://doi.org/10.1038/24540>, Review Article. Citado na página 16.
- [9] Mishima, O., L. D. Calvert e E. Whalley: *'Melting ice' I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids*. *Nature*, 310:393 EP –, Aug 1984. <https://doi.org/10.1038/310393a0>. Citado na página 16.
- [10] Stanley, H. E., P. Kumar, L. Xu, Z. Yan, Marco. G. Mazza, S. V. Buldyrev, S H. Chen e F. Mallamace: *The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress*. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 386(2):729–743, 2007. Citado na página 16.

- [11] Mishima, Osamu: *Reversible first-order transition between two H₂O amorphs at 0.2 GPa and 135 K*. The Journal of chemical physics, 100(8):5910–5912, 1994. Citado na página 17.
- [12] Angell, C.A.: *A recent and comprehensive review of the experimental anomalies displayed by supercooled water is C.A. Angell, in Water: A Comprehensive Treatise*, volume 7. Plenum Press, New York, 1981. Citado na página 17.
- [13] Speedy, Robin J.: *Thermodynamic properties of supercooled water at 1 atm*. The Journal of Physical Chemistry, 91(12):3354–3358, 1987. <https://doi.org/10.1021/j100296a049>. Citado na página 17.
- [14] Speedy, Robin J.: *Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water*. The Journal of Physical Chemistry, 86(6):982–991, 1982. Citado na página 17.
- [15] Wilse, Robinson G, Singh Surjit *et al.*: *Water in biology, chemistry and physics: experimental overviews and computational methodologies*, volume 9. World Scientific, 1996. Citado na página 17.
- [16] Kusalik, Peter G e Igor M Svishchev: *The spatial structure in liquid water*. Science, 265(5176):1219–1221, 1994. Citado na página 17.
- [17] Berendsen, HJC, JR Grigera e TP Straatsma: *The missing term in effective pair potentials*. Journal of Physical Chemistry, 91(24):6269–6271, 1987. Citado na página 17.
- [18] Jorgensen, William L., Jayaraman Chandrasekhar, Jeffrey D. Madura, Roger W. Impey e Michael L. Klein: *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*. The Journal of Chemical Physics, 79(2):926–935, 1983. Citado na página 17.
- [19] Jorgensen, William L. e Jeffrey D. Madura: *Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water*. Mol. Phys., 56(6):1381–1392, 1985. Citado na página 17.
- [20] Mahoney, Michael W. e William L. Jorgensen: *A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions*. The Journal of Chemical Physics, 112(20):8910–8922, 2000. Citado na página 17.
- [21] Thurn, H. e J. Ruska. *J. Non-Cryst. Solids*, 22:331, 1976. Citado na página 18.
- [22] Kennedy, S. J. e J. C. Wheeler. *J. Chem. Phys.*, 78:1523, 1983. Citado na página 18.

- [23] Sauer, G. E. e L. B. Borst. *Science*, 158:1567, 1967. Citado na página 18.
- [24] Tsuchiya, T. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60:227, 1991. Citado na página 18.
- [25] Angell, C. A., R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare e J. C. Tucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559, 2000. Citado na página 18.
- [26] Sharma, R., S. N. Chakraborty e C. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, 125:204501, 2006. Citado na página 18.
- [27] Cummings, PT e G Stell: *Mean spherical approximation for a model liquid metal potential*. *Molecular Physics*, 43(6):1267–1291, 1981. Citado na página 18.
- [28] Lacks, Daniel J: *First-order amorphous-amorphous transformation in silica*. *Physical review letters*, 84(20):4629, 2000. Citado na página 18.
- [29] Katayama, Yoshinori, Takeshi Mizutani, Wataru Utsumi, Osamu Shimomura, Masaki Yamakata e Ken ichi Funakoshi: *A first-order liquid–liquid phase transition in phosphorus*. *Nature*, 403(6766):170, 2000. Citado na página 18.
- [30] Monaco, G, S Falconi, WA Crichton e M Mezouar: *Nature of the first-order phase transition in fluid phosphorus at high temperature and pressure*. *Physical review letters*, 90(25):255701, 2003. Citado na página 18.
- [31] Togaya, Motohiro: *Pressure dependences of the melting temperature of graphite and the electrical resistivity of liquid carbon*. *Physical review letters*, 79(13):2474, 1997. Citado na página 18.
- [32] Szortyka, Marcia M., Mauricio Girardi, Vera B. Henriques e Marcia C. Barbosa: *Structure and anomalous solubility for hard spheres in an associating lattice gas model*. *The Journal of Chemical Physics*, 137(6):064905, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 22.
- [33] Szortyka, Marcia M., Mauricio Girardi, Vera B. Henriques e Marcia C. Barbosa: *Dynamic transitions in a three dimensional associating lattice gas model*. *The Journal of Chemical Physics*, 132(13):134904, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [34] Szortyka, Marcia M, Vera B Henriques, Mauricio Girardi e Marcia C Barbosa: *Dynamic transitions in a two dimensional associating lattice gas model*. *The Journal of chemical physics*, 130(18):184902, 2009. Citado 11 vezes nas páginas 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 48 e 53.
- [35] Szortyka, Marcia M e Marcia C Barbosa: *Diffusion anomaly in an associating lattice gas model*. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 380:27–35, 2007. Citado 8 vezes nas páginas 18, 23, 24, 25, 26, 27, 29 e 30.

- [36] Girardi, Mauricio, Marcia Szortyka e Marcia C. Barbosa: *Diffusion anomaly in a three-dimensional lattice gas*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 386(2):692 – 697, 2007, ISSN 0378-4371. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437107007649>, Disorder and Complexity. Citado na página 18.
- [37] Alba-Simionesco, C, Benoit Coasne, G Dosseh, G Dudziak, KE Gubbins, R Radhakrishnan e MJPCM Sliwinska-Bartkowiak: *Effects of confinement on freezing and melting*. J. Phys.: Cond. Matter, 18(6):R15, 2006. Citado na página 18.
- [38] Brovchenko, Ivan e Alla Oleinikova: *Interfacial and confined water*. Elsevier, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [39] Barroug, A, LT Kuhn, LC Gerstenfeld e MJ Glimcher: *Interactions of cisplatin with calcium phosphate nanoparticles: in vitro controlled adsorption and release*. Journal of Orthopaedic Research, 22(4):703–708, 2004. Citado na página 18.
- [40] Pai, P, K Nair, S Jamade, R Shah, V Ekshinge e N Jadhav: *Pharmaceutical applications of carbon tubes and nanohorns*. Current Pharma e search Journal, 1:11–15, 2006. Citado na página 18.
- [41] Pantarotto, Davide, Charalambos D Partidos, Johan Hoebeke, Fred Brown, ED Kramer, Jean Paul Briand, Sylviane Muller, Maurizio Prato e Alberto Bianco: *Immunization with peptide-functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralizing antibody responses*. Chemistry & biology, 10(10):961–966, 2003. Citado na página 18.
- [42] Kam, Nadine Wong Shi, Michael O’Connell, Jeffrey A Wisdom e Hongjie Dai: *Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 102(33):11600–11605, 2005. Citado na página 18.
- [43] Ding, RG, GQ Lu, ZF Yan e MA Wilson: *Recent advances in the preparation and utilization of carbon nanotubes for hydrogen storage*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 1(1):7–29, 2001. Citado na página 18.
- [44] Wang, Shaobin e Yuelian Peng: *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, 156(1):11–24, 2010. Citado na página 18.
- [45] Babel, Sandhya e Tonni Agustiono Kurniawan: *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. Journal of hazardous materials, 97(1-3):219–243, 2003. Citado na página 18.

- [46] Fonseca, Tassylla O, Patricia Ternes, Alan B de Oliveira e Marcia C Barbosa: *Freezing suppression in confined water*. Physicae Organum, 3(2):128–138, 2017. Citado na página 18.
- [47] Driemeier, Carlos, Fernanda M Mendes e Marcelo M Oliveira: *Dynamic vapor sorption and thermoporometry to probe water in celluloses*. Cellulose, 19(4):1051–1063, 2012. Citado na página 18.
- [48] Gelb, LD, KE Gubbins, R Radhakrishnan e M Sliwinska-Bartkowiak: *Phase separation in confined systems*. Reports on Progress in Physics, 62(4):1573, 2006. Citado na página 18.
- [49] Deville, Sylvain, Eduardo Saiz, Ravi K Nalla e Antoni P Tomsia: *Freezing as a path to build complex composites*. Science, 311(5760):515–518, 2006. Citado na página 18.
- [50] Wang, Zhe, Kanae Ito, Juscelino B. Leão, Leland Harriger, Yun Liu e Sow Hsin Chen: *Liquid–Liquid Phase Transition and Its Phase Diagram in Deeply-Cooled Heavy Water Confined in a Nanoporous Silica Matrix*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6(11):2009–2014, 2015. PMID: 26266493. Citado na página 19.
- [51] Faraone, A., L. Liu, C. Y. Mou, C. W. Yen e S. H. Chen: *Fragile-to-strong liquid transition in deeply supercooled confined water*. The Journal of Chemical Physics, 121(22):10843–10846, 2004. Citado na página 19.
- [52] Xu, Limei, Pradeep Kumar, S. V. Buldyrev, S. H. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino e H. E. Stanley: *Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition*. Proc Natl Acad Sci U S A, 102(46):16558–16562, Nov 2005. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 30.
- [53] Erko, M, GH Findenegg, N Cade, AG Michette e O Paris: *Confinement-induced structural changes of water studied by Raman scattering*. Physical Review B, 84(10):104205, 2011. Citado na página 19.
- [54] Morishige, Kunimitsu e Keiji Kawano: *Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior*. The Journal of chemical physics, 110(10):4867–4872, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- [55] Gallo, P e M Rovere: *Structural properties and liquid spinodal of water confined in a hydrophobic environment*. Physical Review E, 76(6):061202, 2007. Citado na página 19.

- [56] Pizio, Orest, Hector Dominguez, Laszlo Pusztai e Stefan Sokołowski: *A core-softened fluid model in disordered porous media. Grand canonical Monte Carlo simulation and integral equations.* Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 388(12):2278–2288, 2009. Citado na página 19.
- [57] Koga, Kenichiro, GT Gao, Hideki Tanaka e Xiao Cheng Zeng: *Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes.* Nature, 412(6849):802–805, 2001. Citado na página 19.
- [58] Hummer, Gerhard, Jayendran C Rasaiah e Jerzy P Noworyta: *Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube.* Nature, 414(6860):188–190, 2001. Citado na página 19.
- [59] Bellissent-Funel, Marie Claire, Rachida Sridi-Dorbez e Louis Bosio: *X-ray and neutron scattering studies of the structure of water at a hydrophobic surface.* The Journal of chemical physics, 104(24):10023–10029, 1996. Citado na página 19.
- [60] Zanotti, J M, M C Bellissent-Funel e S H Chen: *Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water.* EPL (Europhysics Letters), 71(1):91, 2005. Citado na página 19.
- [61] Koga, Kenichiro e Hideki Tanaka: *Phase diagram of water between hydrophobic surfaces.* The Journal of chemical physics, 122(10):104711, 2005. Citado na página 19.
- [62] Choudhury, Niharendu: *Dynamics of water at the nanoscale hydrophobic confinement.* The Journal of chemical physics, 132(6):064505, 2010. Citado na página 19.
- [63] Meyer, M. e H. E. Stanley: *Liquid-liquid phase transition in confined water: a Monte Carlo study.* The Journal of Physical Chemistry B, 103(44):9728–9730, 1999. Citado na página 19.
- [64] Kumar, Pradeep, Sergey V Buldyrev, Francis W Starr, Nicolas Giovambattista e H Eugene Stanley: *Thermodynamics, structure, and dynamics of water confined between hydrophobic plates.* Physical Review E, 72(5):051503, 2005. Citado na página 19.
- [65] Navier, CLMH: *Memoire sur les du mouvement des.* Mem Acad. Sci. Inst. France, 1(6):414–416, 1823. Citado na página 19.
- [66] Stokes, George Gabriel: *On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids.* Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 8, 1880. Citado na página 19.

- [67] Dallagnollo, Patricia Ternes: *Escoamento de um fluido tipo-água nanoconfinado*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2018. Citado na página 19.
- [68] Moore, Emily B., James T. Allen e Valeria Molinero: *Liquid-Ice Coexistence below the Melting Temperature for Water Confined in Hydrophilic and Hydrophobic Nanopores*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(13):7507–7514, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- [69] Gavazzoni, Cristina: *Estrutura e Mobilidade de Água Confinada em Nanotubos de Fosfato de Alumínio e de Líquidos Anômalos em Nanoconfinamento*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, jul 2017. Citado na página 19.
- [70] Gavazzoni, Cristina, Nicolas Giovambattista, Paulo A. Netz e Marcia C. Barbosa: *Structure and mobility of water confined in $AlPO_4-54$ nanotubes*. The Journal of Chemical Physics, 146(23):234509, 2017. Citado na página 19.
- [71] Zangi, Ronen e Alan E. Mark: *Bilayer ice and alternate liquid phases of confined water*. The Journal of Chemical Physics, 119(3):1694–1700, 2003. Citado na página 20.
- [72] Gallo, P, M Rovere e S H Chen: *Dynamic crossover in supercooled confined water: Understanding bulk properties through confinement*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1(4):729–733, 2010. Citado na página 20.
- [73] Giovambattista, Nicolas, Peter J Rossky e Pablo G Debenedetti: *Effect of temperature on the structure and phase behavior of water confined by hydrophobic, hydrophilic, and heterogeneous surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 113(42):13723–13734, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- [74] Nanok, Tanin, Nongnuch Artrith, Piboon Pantu, Philippe A. Bopp e Jumras Limtrakul: *Structure and Dynamics of Water Confined in Single-Wall Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry A, 113(10):2103–2108, 2009. Citado na página 20.
- [75] Krott, Leandro B. e Marcia C. Barbosa: *Model of waterlike fluid under confinement for hydrophobic and hydrophilic particle-plate interaction potentials*. Phys. Rev. E, 89:012110, Jan 2014. Citado na página 20.
- [76] Bordin, José Rafael, Leandro B. Krott e Marcia C. Barbosa: *Surface Phase Transition in Anomalous Fluid in Nanoconfinement*. The Journal of Physical Chemistry C, 118(18):9497–9506, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 76.
- [77] Findenegg, Gerhard H, Susanne Jähnert, Dilek Akcakayiran e Andreas Schreiber: *Freezing and melting of water confined in silica nanopores*. ChemPhysChem, 9(18):2651–2659, 2008. Citado na página 20.

- [78] James T Allenhert, S, F Vaca Chavez, GE Schaumann, A Schreiber, M SJaonhoff e GH Findenegg: *Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores*. Physical Chemistry Chemical Physics, 10(39):6039–6051, 2008. Citado na página 20.
- [79] Giovambattista, Nicolas, Peter J Rossky e Pablo G Debenedetti: *Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates*. Physical Review E, 73(4):041604, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 53.
- [80] Stapf, Siegfried e Rainer Kimmich: *Molecular dynamics in confined monomolecular layers. A field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry study of liquids in porous glass*. The Journal of Chemical Physics, 103:2247–2250, agosto 1995. Citado na página 20.
- [81] STEYTLER, D. C.; DORE, J. C.: *Neutron diffraction study of cubic ice nucleation in a porous silica network*. J. Phys. Chem., 87:2458–2459, 1983. Citado na página 20.
- [82] Liu, E, J C Dore, J B W Webber, D Khushalani, S Jähnert, G H Findenegg e T Hansen: *Neutron diffraction and NMR relaxation studies of structural variation and phase transformations for water/ice in SBA-15 silica: I. The over-filled case*. J. Phys.: Cond. Matter, 18(44):10009, 2006. <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=44/a=003>. Citado na página 20.
- [83] Overloop, K. e L. Vangerven: *Freezing Phenomena in Adsorbed Water as Studied by NMR*. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 101(2):179 – 187, 1993, ISSN 1064-1858. Citado na página 20.
- [84] Morishige, Kunimitsu e Hiroshi Iwasaki: *X-ray Study of Freezing and Melting of Water Confined within SBA-15*. Langmuir, 19(7):2808–2811, 2003. Citado na página 20.
- [85] Baker, J. M., J. C. Dore e P. Behrens: *Nucleation of Ice in Confined Geometry*. The Journal of Physical Chemistry B, 101(32):6226–6229, 1997. Citado na página 20.
- [86] Deschamps, Johnny, Fabrice Audonnet, Nancy Brodie-Linder, Markus Schoeffel e Christiane Alba-Simionesco: *A thermodynamic limit of the melting/freezing processes of water under strongly hydrophobic nanoscopic confinement*. Physical Chemistry Chemical Physics, 12(7):1440–1443, 2010. Citado na página 20.
- [87] Jelassi, J., H. Castricum, M. Bellissent-Funel, J. Dore, J. Webber e R. Sridi-Dorbez. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:2838, 2010. Citado na página 20.

- [88] Stillinger, Frank H: *Structure in aqueous solutions of nonpolar solutes from the standpoint of scaled-particle theory*. Em *The Physical Chemistry of Aqueous System*, páginas 43–60. Springer, 1973. Citado na página 21.
- [89] Lum, Ka, David Chandler e John D Weeks: *Hydrophobicity at small and large length scales*, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 53.
- [90] Jensen, Torben R., Morten Østergaard Jensen, Niels Reitzel, Konstantin Balashev, Günther H. Peters, Kristian Kjaer e Thomas Bjørnholm: *Water in Contact with Extended Hydrophobic Surfaces: Direct Evidence of Weak Dewetting*. *Phys. Rev. Lett.*, 90:086101, Feb 2003. Citado na página 21.
- [91] Schwendel, D., T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz e F. Schreiber: *Interaction of Water with Self-Assembled Monolayers: Neutron Reflectivity Measurements of the Water Density in the Interface Region*. *Langmuir*, 19(6):2284–2293, 2003. Citado na página 21.
- [92] Zhang, Zhengqing, Seol Ryu, Yoonho Ahn e Joonkyung Jang: *Molecular features of hydration layers probed by atomic force microscopy*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(48):30492–30501, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 76.
- [93] Wallqvist, A. e B. J. Berne: *Computer Simulation of Hydrophobic Hydration Forces on Stacked Plates at Short Range*. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(9):2893–2899, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 21, 53 e 76.
- [94] Huang, Xuhui, Claudio J Margulis e Bruce J Berne: *Dewetting-induced collapse of hydrophobic particles*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(21):11953–11958, 2003. Citado na página 21.
- [95] Wolde, Pieter Rein ten e David Chandler: *Drying-induced hydrophobic polymer collapse*. 99(10):6539–6543, 2002. Citado na página 21.
- [96] Liu, Pu, Xuhui Huang, Ruhong Zhou e Bruce J Berne: *Observation of a dewetting transition in the collapse of the melittin tetramer*. *Nature*, 437(7055):159–162, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 30.
- [97] Hua, Lan, Xuhui Huang, Pu Liu, Ruhong Zhou e Bruce J Berne: *Nanoscale dewetting transition in protein complex folding*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(30):9069–9077, 2007. Citado na página 21.
- [98] Zhou, Ruhong, Xuhui Huang, Claudio J Margulis e Bruce J Berne: *Hydrophobic collapse in multidomain protein folding*. *Science*, 305(5690):1605–1609, 2004. Citado na página 21.

- [99] MacCallum, Justin L, Maria Sabaye Moghaddam, Hue Sun Chan e D Peter Tieleman: *Hydrophobic association of α -helices, steric dewetting, and enthalpic barriers to protein folding*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 104(15):6206–6210, 2007. Citado na página 21.
- [100] Cicero, Giancarlo, Jeffrey C Grossman, Eric Schwegler, Francois Gygi e Giulia Galli: *Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study*. Journal of the American Chemical Society, 130(6):1871–1878, 2008. Citado na página 21.
- [101] Scodinu, Alessandra e John T Fourkas: *Comparison of the orientational dynamics of water confined in hydrophobic and hydrophilic nanopores*. The Journal of Physical Chemistry B, 106(40):10292–10295, 2002. Citado na página 21.
- [102] Kim, Hyun I, James G Kushmerick, Jack E Houston e Bruce C Bunker: *Viscous “interphase” water adjacent to oligo (ethylene glycol)-terminated monolayers*. Langmuir, 19(22):9271–9275, 2003. Citado na página 21.
- [103] Bagchi, Biman: *Water dynamics in the hydration layer around proteins and micelles*. Chemical Reviews, 105(9):3197–3219, 2005. Citado na página 21.
- [104] Henriques, Vera B e Marcia C Barbosa: *Liquid polymorphism and density anomaly in a lattice gas model*. Physical Review E, 71(3):031504, 2005. Citado 5 vezes nas páginas 23, 24, 25, 29 e 30.
- [105] Fonseca, Tássylla O., Marcia M. Szortyka, Patrícia Ternes, Cristina Gavazzoni, Alan B. de Oliveira e Marcia C. Barbosa: *Dewetting in associating lattice gas model confined by hydrophobic walls*. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 62(10):107009, May 2019. Citado 12 vezes nas páginas 24, 25, 31, 32, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 e 54.
- [106] Waler, R: *Essays of natural experiments*. Johnson Reprint, New York, 1964. Citado na página 30.
- [107] Oliveira, A Barros de, Paulo A Netz e Marcia C Barbosa: *Which mechanism underlies the water-like anomalies in core-softened potentials?* The European Physical Journal B, 64(3-4):481–486, 2008. Citado na página 30.
- [108] De Oliveira, Alan B e Marcia C Barbosa: *Density anomaly in a competing interactions lattice gas model*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17(3):399, 2005. Citado na página 30.
- [109] Balladares, Aline Lopes e Marcia C Barbosa: *Density anomaly in core-softened lattice gas*. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(49):8811, 2004. Citado na página 30.

- [110] Xu, Limei, Sergey V Buldyrev, C Austen Angell e H Eugene Stanley: *Thermodynamics and dynamics of the two-scale spherically symmetric Jagla ramp model of anomalous liquids*. Physical Review E, 74(3):031108, 2006. Citado na página 30.
- [111] Kumar, Pradeep, Z Yan, Limei Xu, Marco G Mazza, SV Buldyrev, S H Chen, S Sastry e HE Stanley: *Glass transition in biomolecules and the liquid-liquid critical point of water*. Physical review letters, 97(17):177802, 2006. Citado na página 30.
- [112] Newman, M. E. J. e G. T. Barkema: *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. 1999. Citado 8 vezes nas páginas 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41 e 42.
- [113] Scherer, C.: *Métodos Computacionais da Física*. 2ª edição, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 35, 36, 41 e 42.
- [114] Salinas, S. R. A.: *Introdução à Física Estatística*. 2ª edição, 1999. Citado na página 36.
- [115] Evans, Robert, Maria C Stewart e Nigel B Wilding: *A unified description of hydrophilic and superhydrophobic surfaces in terms of the wetting and drying transitions of liquids*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 116(48):23901–23908, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 60, 70 e 77.
- [116] Shaat, Mohamed e Yongmei Zheng: *Fluidity and phase transitions of water in hydrophobic and hydrophilic nanotubes*. Scientific reports, 9(1):1–12, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 60, 70 e 77.
- [117] Verdaguer, A, GM Sacha, H Bluhm e M Salmeron: *Molecular structure of water at interfaces: Wetting at the nanometer scale*. Chemical reviews, 106(4):1478–1510, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 77.
- [118] Malani, Ateeque, KG Ayappa e Sohail Murad: *Influence of hydrophilic surface specificity on the structural properties of confined water*. The Journal of Physical Chemistry B, 113(42):13825–13839, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 77.
- [119] Wu, Yiyang, Guosheng Cheng, Kirill Katsov, Scott W Sides, Jianfang Wang, Jing Tang, Glenn H Fredrickson, Martin Moskovits e Galen D Stucky: *Composite mesostructures by nano-confinement*. Nature materials, 3(11):816–822, 2004. Citado na página 70.
- [120] Rieth, Adam J, Kelly M Hunter, Mircea Dincă e Francesco Paesani: *Hydrogen bonding structure of confined water templated by a metal-organic framework with open metal sites*. Nature communications, 10(1):1–7, 2019. Citado na página 70.
- [121] Grason, Gregory M: *Perspective: Geometrically frustrated assemblies*. The Journal of Chemical Physics, 145(11):110901, 2016. Citado na página 70.

- [122] Ferreiro, Diego U, Elizabeth A Komives e Peter G Wolynes: *Frustration, function and folding*. Current opinion in structural biology, 48:68–73, 2018. Citado na página 70.
- [123] Beckstein, Oliver e Mark S. P. Sansom: *Liquid–vapor oscillations of water in hydrophobic nanopores*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 100(12):7063–7068, 2003, ISSN 0027-8424. <https://www.pnas.org/content/100/12/7063>. Citado na página 76.
- [124] Li, Xin, Jingyuan Li, Maria Eleftheriou e Ruhong Zhou: *Hydration and dewetting near fluorinated superhydrophobic plates*. Journal of the American Chemical Society, 128(38):12439–12447, 2006. Citado na página 76.
- [125] Leoni, Fabio e Giancarlo Franzese: *Structural behavior and dynamics of an anomalous fluid between attractive and repulsive walls: Templating, molding, and superdiffusion*. The Journal of chemical physics, 141(17):174501, 2014. Citado na página 76.
- [126] Ruiz Pestana, Luis, Lisa E Felberg e Teresa Head-Gordon: *Coexistence of multilayered phases of confined water: the importance of flexible confining surfaces*. ACS nano, 12(1):448–454, 2018. Citado na página 76.
- [127] Mendonça, Bruno HS, Débora N de Freitas, Mateus H Köhler, Ronaldo JC Batista, Marcia C Barbosa e Alan B de Oliveira: *Diffusion behaviour of water confined in deformed carbon nanotubes*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 517:491–498, 2019. Citado na página 76.