

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudos computacionais sobre a dinâmica e
estruturação de fluidos complexos confinados em
nanoporos[†]**

José Rafael Bordin

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dr^a. Marcia C. Barbosa e do Prof. Dr. Alexandre Diehl e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Ciências.

Porto Alegre

2013

[†]Trabalho financiado pela CAPES

À Natália, o amor da minha vida.

Não chegaria aqui sem teu companheirismo, força e amor.

Obrigado

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meus chefes no Brasil, Márcia e Alexandre, pela orientação, pela oportunidade de compartilhar o conhecimento de vocês e por me tornar um cientista. Espero conseguir por em prática o que aprendi com cada um e um dia chegar no nível de vocês (num futuro distante, pois ainda sou jovem).

Ao meu orientador alemão Christian Holm e a todo o pessoal do Institute Für Computerphysik da Universität Stuttgart pela oportunidade de trabalhar lá, por me receberem tão bem e por terem contribuído para tornar Stuttgart minha cidade do coração.

Aos colegas do “grupo da água”, Cíntia, Andressa, Cris, Leandro, Rafael pequeno e Alexandre, e demais colegas da sala M205, pelo prazeroso tempo na UFRGS, os cafés, besteiras faladas, e também pelas discussões científicas que às vezes aconteciam, assim como aos colegas do grupo de Sistemas Complexos da UFPel, Leonardo, Maurício e Tiagão.

Especialmente à minha esposa Natalia pelo companheirismo, por ter aguentado o ano comigo no exterior. Nunca poderei expressar o quão grato (e sortudo) sou por te ter ao meu lado. Também aos meus sogros, que me receberam de braços abertos na casa deles.

E, por fim mas não menos importante, à minha mãe, meu pai e meus irmãos, por toda ajuda, apoio, consideração e demonstrações de força, pela forte base moral que me deram, além de aguentarem a saudade quando estive longe.

RESUMO

A compreensão dos processos físicos envolvidos no fluxo e no confinamento de fluidos complexos em sistemas nanométricos é de grande interesse para físicos, químicos, biólogos e engenheiros, dada a gama de novas tecnologias envolvidas e da busca contínua de uma melhor compreensão da vida no nível molecular. Dentre os métodos teóricos para abordar este tema, a simulação computacional destaca-se como uma das ferramentas mais poderosas para seu entendimento, muito embora o alto custo computacional ainda representam um grande obstáculo a ser transposto. Assim, o uso de modelos computacionais que permitam simulações simples, capazes de descrever microscopicamente os sistemas estudados, ao mesmo tempo de forma realista e com baixo custo computacional, é o desafio que se impõe. É exatamente em resposta a este desafio que nesta tese nos propusemos a estudar a difusão e estruturação de fluidos complexos através de nanocanais.

Em uma primeira etapa do trabalho utilizamos um modelo computacional para calcular o fluxo de íons através de nanoporos e canais inseridos em membranas. O método baseia-se na utilização de simulação em Dinâmica Molecular Grande Canônica com Dois Volumes de Controle (DCV-GCMD) e na solução analítica para o potencial eletrostático dentro de um nanoporo cilíndrico recentemente obtida por Levin. A combinação da teoria de Levin com a simulação DCV-GCMD é utilizada para estudar o fluxo iônico através de um canal artificial que imita o comportamento do canal bactericida gramicidin A, através da obtenção dos perfis corrente-voltagem e corrente-concentração para várias condições experimentais. Uma boa concordância com experimentos foi encontrada.

Na segunda etapa do trabalho utilizamos um modelo de potencial contínuo de duas escalas para a água a fim de estudarmos a difusão através de um modelo *coarse-grained* de nanotubos de carbono. Diferentes estudos para estes fluidos foram realizados. A dependência da constante da difusão com o raio do nanotubo é estudada, e encontramos um resultado qualitativamente equivalente ao obtido em simulações de Dinâmica Molecular para modelos atomísticos de água. Analisando o perfil de densidade dentro do canal observamos que a competição entre as escalas gera o aumento anômalo na difusão para canais

estreitos. Em seguida, calculamos o fator de aumento de fluxo para fluidos de duas escalas com interações repulsiva ou atrativa. Obtivemos um resultado comparável qualitativamente com experimentos para água em nanotubos, e mostramos como mudanças conformacionais na estrutura do fluido levam a transição de regime de fluxo contínuo para não-contínuo. Por fim, comparamos o comportamento do fluxo quando modificamos as escalas de interação, e mostramos que o comportamento anômalo somente ocorre quando existe competição entre as escalas.

ABSTRACT

The understanding of physical processes involved in confinement and flux of complex fluids in nanoscale systems is of great interest to physicists, chemists, biologists and engineers. This knowledge opens a large number of possibilities in new technologies and enables a better comprehension of life at molecular level. Simulational methods stand out as one of the most powerful theoretical tools for the understanding of such systems. The high computational cost of such simulations, however, remains as a huge obstacle to be transposed. Therefore, the challenge is the use of simple simulational models capable to describe realistically the system of interest at a low computational cost. To this end, we proposed in this thesis ways to study the diffusion and structure of complex fluids confined inside nanotubes.

First, we use a computational approach to calculate the ionic fluxes through narrow nano-pores and transmembrane channels. The method relies on a dual-control-volume grand-canonical molecular dynamics (DCV-GCMD) simulation and the analytical solution for the electrostatic potential inside a cylindrical nano-pore recently obtained by Levin. The Levin's theory is combined with the DCV-GCMD technique to calculate the ionic fluxes through a synthetic channel which mimics the properties of the gramicidin A channel, obtaining the current-voltage and the current-concentration relations under various experimental conditions. A good agreement with experiments is found. Next, we use a two scale continuum potential for water to study the diffusion of water-like fluids through a coarse-grained model of carbon nanotubes. Several studies for these fluids were performed. The diffusion constant behavior for different channel radius was evaluated, and a good qualitative agreement with all atom Molecular Dynamics results was found. Also, we analyse the radial density profile inside the nanotube and observe that the competition between the two scales in potential produces an anomalous increase in fluid diffusion for narrow channels. Then, the flow enhancement factor was evaluated for attractive and purely repulsive water-like fluids. Our results are similar to experimental results for water flowing in carbon nanotubes. We show that structural changes in the fluid leads to a transition from

continuum to non-continuum flow. Finally, we compare the effect of the two length scales in the flow behavior, and show that the anomalous behavior only occurs when there is a competition between the scales.

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
2	Modelos computacionais e teóricos para o estudo da difusão de fluidos	15
2.1	O método de Monte Carlo	16
2.1.1	Metropolis Monte Carlo	16
2.1.2	Monte Carlo Grande Canônico	17
2.2	Dinâmica Molecular	19
2.2.1	Algoritmo típico	19
2.2.2	Integração das Equações de Movimento	20
2.2.3	Dinâmica Molecular no <i>Ensemble</i> Canônico	21
2.2.4	Dinâmica Molecular no <i>Ensemble</i> Isotérmico-Isobárico	25
2.2.5	Dinâmica Molecular no <i>Ensemble</i> Grande Canônico	26
2.3	Cálculo das Interações de Longo Alcance - Somas de Ewald	30
2.4	Modelos teóricos para difusão e fluxo de fluidos	33
2.4.1	Leis de Fick	33
2.4.2	Equação de Hagen-Poiseuille	35
2.4.3	Difusão de Knudsen	37
3	Difusão de cátions através de nanoporos e canais inseridos em mem-	
	branas	38
3.1	O sistema e a metodologia computacional	38
3.1.1	Um modelo <i>coarse-grained</i> para canais iônicos	38

3.1.2	Detalhes da Simulação	43
3.2	Resultados e Discussão	44
3.3	Conclusões	50
4	Análise da difusão e estrutura de um fluido tipo-água confinado em nanotubos	51
4.1	Um potencial efetivo para líquidos tipo-água	51
4.2	O sistema água-nanotubo de carbono	54
4.2.1	Descrição do modelo	54
4.2.2	Detalhes Computacionais	55
4.3	Resultados e Discussão	58
4.4	Conclusões	64
5	Conexão entre estrutura e fator de aumento de fluxo para fluidos tipo-água confinados em nanotubos	66
5.1	O fluido tipo-água atrativo e os detalhes computacionais	66
5.1.1	O fator de aumento de fluxo	69
5.2	Resultados e Discussão	71
5.2.1	Caso A: Fluidos tipo-água com poço atrativo	71
5.2.2	Caso B: Fluidos tipo-água puramente repulsivos	76
5.3	Conclusões	81
6	Influência da presença de duas escalas no fluxo de fluidos através de nanotubos	83
6.1	O modelo para o fluido e detalhes simulacionais	84
6.2	Resultados e Discussão	85
6.3	Conclusões	91
7	CONCLUSÕES	92

A	Obtenção do potencial eletrostático dentro de nanoporos	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

Relação de Figuras

1.1	Evolução do número de artigos publicados por ano de 1996 a 2007 tendo como tema nanotubos.	2
1.2	Bicamada lipídica de uma célula viva com um canal iônico inserido	5
1.3	Estrutura atômica do canal gramicidin A.	8
1.4	Moléculas de água confinadas (a) entre duas folhas de grafeno e (b) dentro de nanotubos de carbono	10
2.1	Sucessão de passos de GCMD.	27
2.2	Caixa de simulação na forma de um paralelepípedo utilizada para simular fluxo.	29
2.3	Construção de Ewald para o cálculo das interações eletrostáticas.	31
2.4	Perfil de concentração para um sistema com fluxo estacionário na direção x	34
2.5	Representação esquemática das velocidades de um fluido escoando dentro de um tubo capilar.	36
3.1	Descrição esquemática da célula de simulação para canais iônicos	40
3.2	Instantâneo da caixa de simulação de canais iônicos.	43
3.3	Curva corrente-voltagem para uma concentração de 0.5 M.	45
3.4	Curva corrente-concentração para voltagens de 100 mV e 200 mV	46
3.5	Número médio de cátions na direção do eixo de simetria do canal gA	47
3.6	Perfil da energia potencial dentro do canal gA obtida do modelo de Levin.	48
3.7	Tempo médio de passagem dos cátions	49

4.1	Estrutura tetraédrica típica da água	52
4.2	Diferentes estruturas conformacionais das moléculas de água.	52
4.3	Energia de interação entre os componentes do fluido.	54
4.4	Diagrama de pressão-temperatura para um fluido tipo água	55
4.5	Representação esquemática da caixa de simulação com o sistema canal, reservatório e pistões.	56
4.6	Dependência do deslocamento quadrático médio axial com o tempo.	58
4.7	Coeficiente de difusão dentro do nanotubo em função do raio do nanotubo.	60
4.8	Perfis de densidade na direção radial	61
4.9	Perfil de densidade axial	63
4.10	Instantâneos do sistema pra (A) $a^* = 2.0$ e (B) $a^* = 1.5$. Em (C) mostramos a estrutura cilíndrica observada.	64
4.11	Densidade total dentro do nanotubo	65
5.1	Potencial de interação entre duas partículas do fluido tipo-água em função da separação para diferentes profundidades do poço atrativo u_1	67
5.2	Descrição esquemática da caixa de simulação composta por dois reser- vatórios ligados por um nanotubo de raio a e comprimento L_{NT}	68
5.3	O fator de aumento de fluxo E em função do raio do nanotubo para fluidos tipo-água com poço atrativo de profundidade u_1	71
5.4	Instantâneos do sistema mostram a mudança na estrutura do fluido con- forme diminuimos o raio no nanotubo.	73
5.5	Perfil de densidade de partículas do fluido na direção radial r_ρ dentro do nanotubo para diferentes raios	74
5.6	Distribuição de tempos de passagem para alguns valores de raio e potencial atrativo	77
5.7	Fator de aumento de fluxo como função do raio do nanotubo para fluidos tipo-água puramente repulsivos, $u_1 = 0$	78

5.8	Instantâneo da estrutura do sistema formado por fluidos tipo-água puramente repulsivos confinados em nanotubos de diferentes raios	79
5.9	Densidade normalizada do fluido repulsivo em função da posição radial para nanotubos com diferentes raios	80
5.10	Distribuição dos tempos médios de primeira passagem para fluidos puramente repulsivos.	81
6.1	Instantâneo da caixa de simulação com o setup nanotubo-reservatórios. . .	84
6.2	Fluxo de partículas através do nanotubo como função do raio do nanotubo para diferentes potenciais de interação.	86
6.3	Perfil de densidade axial dentro do nanotubo.	87
6.4	Fluxo de partículas em função do raio do nanotubo para diferentes temperaturas.	89
6.5	Perfil de densidade radial dentro do nanotubo para diferentes temperaturas e raios.	90

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o comportamento e o escoamento de fluidos através de estruturas na escala micro e nanométrica têm despertado um grande interesse na comunidade científica, uma vez que o entendimento dos processos físicos envolvidos nestas escalas está longe de ser satisfatório. Nestas escalas as propriedades do fluido são completamente diferentes daquelas previstas pela hidrodinâmica clássica. Um exemplo bem representativo destas propriedades não usuais são os nanotubos [1, 2, 3, 4, 5]. A grosso modo, nanotubos são nanoestruturas de formato cilíndrico construídos com diferentes materiais, sendo os nanotubos de carbono (CNT) os mais conhecidos e estudados. Embora se considere que o trabalho de Iijima [6] seja o grande responsável pela grande expansão de pesquisa em CNTs nos últimos 20 anos, trabalhos anteriores ao de Iijima já reportavam a existência de CNTs. Em 1952, Radushkevich propôs a fabricação de CNTs pela decomposição de monóxido de carbono em ferro [7]. Em 1976 Oberlin *et al* obtiveram CNTs a partir da decomposição de benzeno [8]. Sugere-se, inclusive, que pesquisadores da IBM descobriram os CNTs na mesma época e de forma independente de Iijima [9].

O enorme interesse em pesquisas envolvendo nanotubos fica evidente ao observarmos que, apesar de sua existência ter chamado a atenção da comunidade científica a pouco mais de 20 anos, o termo *nanotube* já aparece em mais de 30.000 artigos, de acordo com o site *Web of Science* [10]. CNTs despertam um interesse tão grande porque são candidatos para diversas aplicações, tais como armazenamento de gás, nanoeletrônica, entrega controlada de

fármacos, etc. Torna-se ainda mais evidente este interesse, quando analisamos a evolução no número de trabalhos publicados neste tema como mostrado na Fig. 1.1.

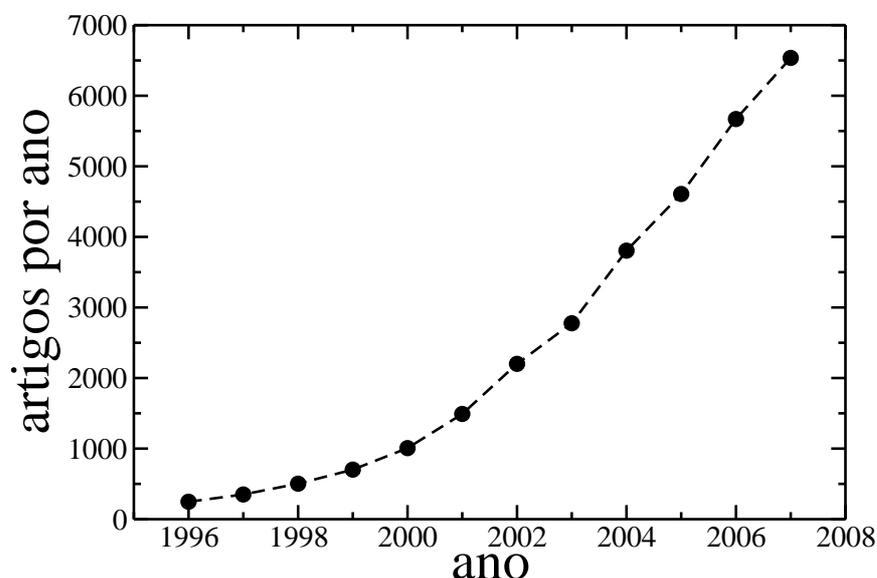


Figura 1.1: Evolução do número de artigos publicados por ano de 1996 a 2007 tendo como tema nanotubos. Gráfico adaptado de dados da Ref. [11].

Em processos difusivos, o perfil de energia extremamente suave dos nanotubos, como os formados por carbono ou carboneto de silício, levam a um rápido fluxo de gases e líquidos, muito maior do que o observado para outros materiais [3, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Estas qualidades, aliadas às novas técnicas de nano e microfabricação, tornaram possível a construção de estruturas nanométricas com diversas aplicações tecnológicas [18]. Como exemplos, podemos citar o uso de nanotubos para o sequenciamento e detecção de proteínas e polieletrólitos, como DNA e RNA, através da passagem por poros artificiais inseridos em membranas [19, 20, 21], o estudo do comportamento de fase da água em nanoporos, onde é possível atingir regiões do diagrama de fase não acessíveis em experimentos tradicionais não confinados [22, 23, 24, 25, 26] e a construção de máquinas, sensores moleculares e de filtros altamente seletivos [27, 28, 29]. Ainda, recentemente foram propostos nanotubos funcionalizados que podem ser inseridos em células vivas através de endocitose sem efeitos

tóxicos ao organismo [21, 30]. Desta forma, os CNTs mostram-se ótimos candidatos para a entrega controlada de medicamentos em células doentes ou inserção de DNA e peptídeos em células para terapia gênica [31, 32, 33, 34, 35, 36]. Além disto, membranas formadas por CNTs alinhados têm mostrado um grande potencial para a dessalinização da água do mar, com um baixíssimo custo energético [37].

Dentro de nanotubos o sistema é quase discreto. Assim, a aplicação de teorias contínuas, como as aproximações de campo médio, torna-se muitas vezes inviável. Com isto, métodos de simulação molecular, como Monte Carlo (MC) e Dinâmica Molecular (MD), surgem como candidatos preferenciais para o estudo teórico de tais sistemas. De fato, inúmeros trabalhos utilizando MD e considerando explicitamente todos os átomos do sistema foram realizados para estudar o comportamento de fluidos em nanoporos e nanocanais, como veremos a seguir. Nestes trabalhos, a característica mais marcante é o alto grau de restrição imposto às simulações. Por exemplo, o elevado número de átomos presentes, juntamente com o cálculo dos potenciais de interação entre as partículas, fazem com que o custo computacional de tais simulações seja ainda muito elevado. Como consequência, o mais usual é que as simulações de MD com todos os átomos desenvolvam-se na escala de nanosegundos. Assim, na modelagem do congelamento de água em nanocanais ou de eventos biológicos como a passagem de íons através de proteínas específicas, tipicamente de escala de microsegundos ou mesmo milissegundos, o uso de MD com todos os átomos é claramente ineficiente. Portanto, é desejável o desenvolvimento de métodos que reduzam o custo computacional. Desta forma, neste trabalho buscamos modelos estes simplificados, ou *coarse-grained*, capazes de descrever o sistema, ao mesmo tempo com um baixo custo computacional e sem perder as informações relevantes para a correta descrição dos fenômenos físicos de interesse. Em MD, construímos modelos *coarse-grained* substituindo a descrição atômica empregada em simulações de MD com todos os átomos por uma descrição com menor resolução. Por exemplo, podemos retirar certos graus de liberdade do sistema (como os modos vibracionais entre dois átomos ligados) ou ainda “unir” dois ou mais átomos em uma única partícula.

Tendo em vista que a grande maioria dos átomos presentes nas simulações de MD são

provenientes das moléculas de água, uma forma muito eficaz de reduzirmos o custo computacional é revendo a forma como tratamos a água nas simulações. Nos modelos clássicos de MD para a água, como SPC/E e TIP5P (uma listagem completa dos diferentes modelos e suas características pode ser encontrada nas Refs. [38] e [39]), o oxigênio e os hidrogênios da molécula interagem com os demais componentes do sistema por interações de curto alcance, como o potencial de Lennard-Jones [40], e de longo alcance, como o potencial coulombiano. Além destes, termos de interação entre os átomos da molécula são incluídos, a fim de manter as ligações internas [41, 42]. O tempo gasto para calcular estas interações e, conseqüentemente, a evolução temporal de cada molécula de água, representa uma grande parte do tempo de simulação. Como forma de contornar os custos computacionais nossa proposta é usar potenciais efetivos para o estudo de fluidos complexos confinados em nanotubos. Analisamos dois sistemas que, embora distintos, apresentam uma estrutura confinante similar.

O primeiro sistema representa a passagem de íons através de nanocanais inseridos em membranas biológicas. Em tais modelos a água atua como um solvente implícito, com constante dielétrica ϵ_w . A descontinuidade dielétrica entre o meio aquoso no interior do canal e a membrana de baixa constante dielétrica é um complicador para este sistema, e foi tratada com o uso do modelo proposto por Levin para o potencial eletrostático dentro de nanocanais [43].

No segundo sistema o foco é a análise do comportamento de fluidos tipo-água. Tais fluidos são modelados através de potenciais de interação efetivos de duas escalas e, apesar da simplicidade, apresentam, quando não confinados, os mesmos comportamentos anômalos observados para a água [44, 45, 46, 47].

Primeiramente nos deteremos no estudo da passagem de cátions através de um modelo simplificado de canal iônico. De forma simplificada, canais iônicos são estruturas preenchidas por água, formados quando proteínas específicas são fixadas na membrana fosfolipídica de uma célula [49], como mostrado na Fig. 1.2. Os canais servem para estabelecer um gradiente de potencial eletrostático através da membrana celular, permitindo o fluxo de

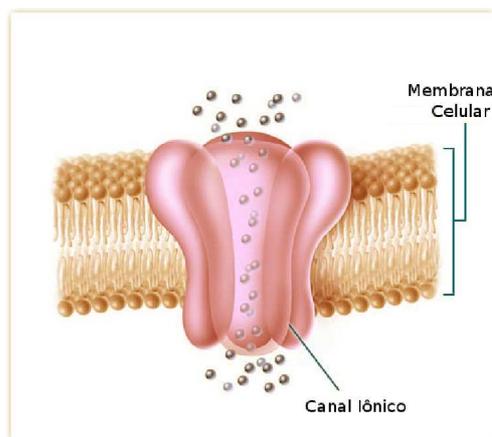


Figura 1.2: *Bicamada lipídica de uma célula viva com um canal iônico inserido. Imagem retirada da Ref. [48].*

íons específicos através da membrana. É exatamente através destes canais ou poros que ocorre a troca de íons entre o interior e exterior de células biológicas. Os canais iônicos são responsáveis por regular o impulso nervoso, mediando a condução através das sinapses, as contrações musculares, o transporte epitelial de nutrientes, a liberação de insulina pelo pâncreas, entre outros processos vitais. Seu número em uma célula viva é tão diverso, diferindo em composição, estrutura do canal e seletividade iônica [50, 51], que uma descrição completa da estrutura e operação dos canais iônicos é uma tarefa formidável. Sabe-se que a forma do canal influencia suas propriedades de transporte, e que a existência de sítios ligantes em seu interior atraem tipos específicos de íon ou moléculas. Como exemplo, o canal gramicidina A apresenta um poro cilíndrico, com uma série de 30 grupos carbonila dipolares, com o oxigênio, de carga residual de aproximadamente $-0.5e$, apontando para o centro do canal. Esta estrutura gera a formação de dois sítios ligantes para cátions monovalentes, permitindo a passagem destes através da membrana, e é bloqueado por cátions divalentes [49]. Por outro lado, o canal KcsA apresenta um formato de cone e um filtro altamente seletivo formado por uma sequência TVGYG (treonina, valina, glicina, tirosina, glicina) característica de canais de potássio. Do ponto de vista puramente eletrostático, o

funcionamento dos canais iônicos é curioso. Como o canal, que é preenchido com água, passa através de uma membrana com baixa constante dielétrica, forma-se uma grande barreira de energia eletrostática para a solvatação iônica dentro do poro. Assim, deveríamos esperar uma baixa, ou mesmo nenhuma, corrente iônica através do canal. Contudo, verifica-se que quando os canais estão abertos, existe uma corrente iônica com alta taxa de transporte, comparável com uma difusão livre. Assim, a difusão de íons em canais é governado por outros mecanismos ainda não bem compreendidos. Este fato tem motivado um grande número de abordagens para o entendimento de tais mecanismos.

Um avanço recente da tecnologia na escala nanométrica, interessante do ponto de vista de canais iônicos, é a síntese de nanotubos de diferentes materiais com superfície quimicamente modificada [52], possibilitando a construção de nanotubos funcionalizados que imitam o comportamento de canais iônicos biológicos. Estes canais artificiais, extremamente estáveis quando inseridos na bicamada lipídica [53, 54], também possuem uma alta barreira energética para o fluxo de íons [55]. Uma ótima revisão sobre os avanços teóricos, obtidos nos últimos anos, no estudo de nanotubos sintéticos pode ser encontrada no trabalho de Hilder *et al* [21].

Em diversos estudos a técnica de Dinâmica Molecular com todos os átomos tem sido empregada para estudar estes sistemas. Nestas simulações, a estrutura atômica do canal, da membrana, das espécies iônicas e da água são consideradas explicitamente [21, 51, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61]. Embora este método, em princípio, possa ser considerado como exato, sabemos que o tempo computacional necessário para medir as correntes observadas experimentalmente é elevado [62, 63, 64, 65] e, em vários casos, ainda longe dos nossos recursos computacionais, além de nem sempre ser preciso. Nos últimos anos a tecnologia avançou, a ponto de tornar possível a realização de simulações de MD com todos os átomos na ordem de microsegundos e milisegundos, mas somente com o uso de supercomputadores [66]. No entanto, mesmo utilizando um supercomputador podem ser necessárias várias semanas ou meses até obter-se o resultado com o uso de máquinas designadas especialmente para este fim [67]. Outro problema é a escolha do campo de força a ser utilizado

nestas simulações dentre os diversos existentes. Por exemplo, utilizando o caso específico do canal biológico mais estudado, o gramicidin A (gA), as primeiras simulações previam um potencial de força média (PMF) com uma barreira muito mais alta que a esperada experimentalmente [64]. Apesar de simulações recentes de MD com campos de força propriamente construídos produzirem PMFs com uma aparente concordância semi-quantitativa com os experimentos [68, 69, 70], este resultado é muito sensível não somente ao campo de força, mas também ao modelo de membrana onde o canal gA está inserido [70]. Além disso, os modelos clássicos de água utilizados nas simulações de MD com todos os átomos são parametrizados com resultados experimentais para água não-confinada, podendo não terem o comportamento correto em um sistema fortemente confinado. Tais artefatos dos modelos clássicos de água e íons foram observados recentemente em estudos da solvatação iônica em interfaces, quando comparados com simulações de primeiros princípios [71], ou *ab initio*, onde o sistema é descrito no nível quântico e, conseqüentemente, mais preciso do ponto de vista teórico. Foi mostrado que, para a solvatação iônica em uma geometria interfacial, modelos dielétricos corretamente construídos concordam melhor com os resultados experimentais e com simulações *ab initio* que simulações clássicas de MD com água explícita [71, 72, 73]

Uma alternativa de baixo custo computacional amplamente utilizada para o estudo do fluxo de partículas através de canais iônicos é a aproximação de dinâmica Browniana (BD) [57, 74, 75, 76], onde somente o movimento dos íons é integrado durante as simulações. A proteína permanece fixa e a água é considerada como um meio contínuo, o que reduz consideravelmente o custo computacional. Entretanto, uma vez que este método requer a solução da equação de Poisson a cada passo de simulação para obter a energia de interação entre os íons e a proteína, este método ainda é uma formidável e difícil tarefa. Mais recentemente, uma nova técnica de BD foi proposta. Utilizando PMFs obtidos de simulações de MD com todos os átomos este método consegue realizar simulações com um grande tempo a um razoável custo computacional [77].

Portanto, para evitar todas as dificuldades de simulações como MD com todos os átomos

e BD, e a fim de podermos explorar escalas grandes de tempo, parece interessante utilizarmos modelos dielétricos contínuos para canais iônicos. Isto é exatamente o que exploramos nesta primeira aproximação, utilizando um modelo contínuo para a eletrostática dentro de canais iônicos proposto recentemente por Levin [43]. O modelo de Levin resolve a equação de Poisson, com as condições de contorno apropriadas, em um canal iônico cilíndrico e finito, de forma a obter analiticamente os perfis da energia potencial (funções de Green) de canais que possuem resíduos de carga inseridos na estrutura proteica. Como resultado, o modelo propõe que a barreira de energia potencial que um íon sente ao mover-se pelo canal é drasticamente reduzida quando levamos em conta os resíduos de carga existentes em proteínas ou nanotubos modificados, tal que correntes iônicas realistas poderiam ser observadas. Devemos ressaltar que o nosso modelo difere da teoria de campo médio de Poisson-Nernst-Planck (PNP) [78, 79]. Utilizando a proposta de Levin, a equação de Poisson e as equações de continuidade para os íons que constituem a corrente são resolvidas simultaneamente de uma forma auto-consistente.

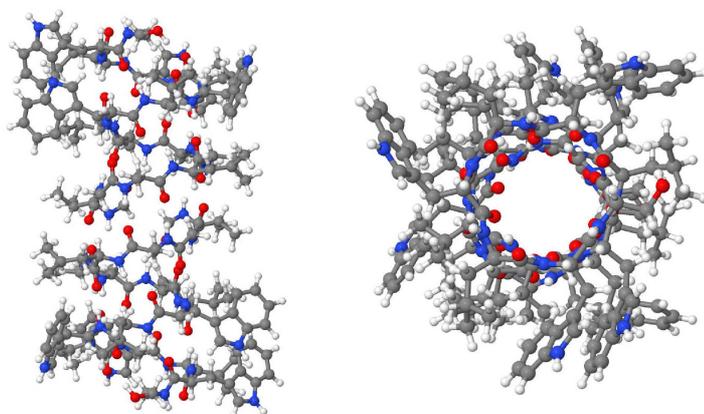


Figura 1.3: Estrutura atômica do canal gramicidin A. Modelo obtido por Ketchem et al. [82] e armazenado no Protein Data Bank (PDB) com o código 1MAG. O peptídeo foi visualizado com o pacote Jmol [83].

O canal gA é um polipeptídeo criado a partir de seis compostos antibióticos, formado por uma sequência L-D-amino alternada [64, 84]

Formil - L - Val - - - Gly - L - Ala - D - Leu - L - Ala -
- D - Val - L - Val - D - Val - L - Trp - D - Leu - L - Trp -
- D - Leu - L - Trp - D - Leu - L - Trp - etanolamina

que enovela-se como uma hélice. O canal gerado pela proteína possui forma cilíndrica e é formado por β -hélices monoméricas unidas por ligações de hidrogênio no NH_2 terminal. Sua estrutura atômica é conhecida com grandes detalhes [82, 85, 86, 87, 88, 89], como podemos ver na figura Fig. 1.3. Uma das principais características deste canal é a alta seletividade quanto à valência dos íons, uma vez que observa-se somente o fluxo de cátions monovalentes [90, 91]. A maior vantagem de usar o canal gA é o grande número de informações experimentais disponíveis sobre a permeabilidade iônica, para diferentes concentrações e voltagens aplicadas [92, 93, 94, 95, 96], além de ser de interesse farmacêutico o desenvolvimento de um nanotubo funcionalizado que imite o comportamento do gA [21]. Assim, estudamos o comportamento dinâmico de eletrólitos simples, sobre diferentes concentrações e campos elétricos externos, dentro de um canal sintético que modela as propriedades observadas para o gA.

Nesta tese iremos utilizar o perfil de energia potencial obtido pelo modelo de Levin, em uma série de simulações de Dinâmica Molecular Grande Canônica com Dois Volumes de Controle (DVC-GCMD) [80, 81] em um canal sintético com propriedades similares ao canal iônico gA.

O segundo tema a ser explorado nesta tese é o comportamento da água quando confinada em nanotubos de carbono. O entendimento dos processos físicos e químicos da água dentro de nanotubos e nanoporos é essencial para as diversas aplicações tecnológicas mencionadas anteriormente. Ainda, o confinamento da água tem sido amplamente empregado experimentalmente para evitar a cristalização espontânea, que ocorre antes da região do espaço de fase onde está localizado o hipotético segundo ponto crítico, referente a uma transição líquido-líquido [24, 25, 26, 98, 99, 100]. Na Fig. 1.4 mostramos exemplos de sim-

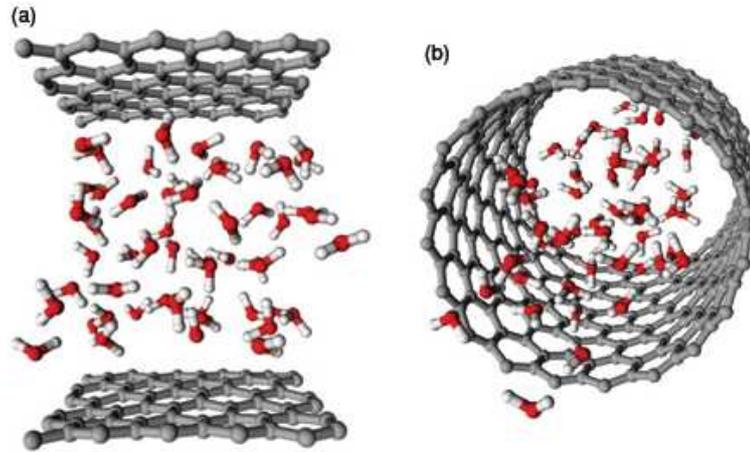


Figura 1.4: Moléculas de água confinadas (a) entre duas folhas de grafeno e (b) dentro de nanotubos de carbono. Imagem retirada da Ref. [97].

ulações de moléculas de água confinadas entre folhas de grafeno e dentro de nanotubos. A água, mesmo quando não confinada, é anômala em várias de suas características. Além do usual máximo na densidade a 4°C e 1 atm, existem diversas outras anomalias [39]. Para líquidos normais, o coeficiente de difusão a uma temperatura fixa diminui quando aumentamos a pressão, enquanto que para a água líquida ele aumenta quando comprimido. Em sistemas não confinados, isto ocorre devido a destruição e criação de ligações de hidrogênio entre moléculas de água vizinhas [101, 102].

Apesar de sua simplicidade molecular, criar um modelo físico para a água é muito complicado. As razões para estas dificuldades estão relacionadas ao fato de que as ligações de hidrogênio, a distribuição de carga não simétrica e a polarização da molécula são dependentes da pressão e da temperatura do sistema. Como consequência, existem mais de 25 modelos de água propostos para simulações de MD com todos os átomos, baseados em campos de força empíricos. Cada um destes modelos fornece valores diferentes para o momento de dipolo, constante de difusão, constante dielétrica, energia média conformacional, máximo da densidade e coeficiente de expansão. Por exemplo, o máximo da densidade

é observado experimentalmente a uma temperatura de $T = 4 \text{ }^\circ\text{C}$ quando a pressão é de 1 atm. Simulações de MD que utilizam os modelos atomísticos clássicos fornecem como resultado temperaturas que vão de $-45 \text{ }^\circ\text{C}$, para o modelo SPC, até $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para o modelo polarizável POL5/TZ [39]. O modelo TIP5P, que foi construído especificamente para obter o resultado experimental $4 \text{ }^\circ\text{C}$, falha na obtenção de várias outras grandezas físico-químicas da água [39]. Apesar destas limitações, estes modelos foram utilizados em uma série de estudos simulacionais para entender as propriedades de transporte e transições de fase de água confinada [24, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115]. Os resultados fornecem uma comparação qualitativa com os experimentos, porém sem fornecer um entendimento completo da origem do comportamento anômalo sob condições de confinamento [116].

Simulações utilizando alguns dos modelos atomísticos para água, como SPC/E, TIP4P-EW, TIP5P e ST2, confinados em poros na escala nanométrica, exibem dois efeitos complementares: a temperatura de fusão do fluido no centro do canal diminui, ao mesmo tempo em que ocorre a cristalização da água nas paredes do canal [11, 22, 117, 118, 119]. Além destas propriedades termodinâmicas, as propriedades difusivas da água confinada também exibem um comportamento inesperado. Experimentos mostram um aumento na mobilidade muito maior que o previsto pelas teorias clássicas de campo médio para o fluxo [3, 5, 120]. De fato, simulações [121, 122] e experimentos [5] indicam um incrível aumento do fluxo abaixo de um certo raio. Similarmente, o coeficiente de difusão obtido através de simulações MD para modelos atomísticos, comporta-se de forma anômala abaixo de um dado valor para o raio do nanotubo, aumentando conforme diminuimos o raio [22, 123, 124, 125]. Este comportamento do coeficiente de difusão em função do raio do nanotubo ainda está em discussão. Alguns resultados apontam para um decaimento monotônico do coeficiente de difusão conforme diminuimos o raio do canal [126, 127, 128], enquanto a presença de um mínimo foi observado em outros trabalhos [22, 123, 124, 125]. Foi sugerido que o comprimento do nanotubo e o tempo de simulação podem ser responsáveis pelos diferentes resultados [16, 129, 130], assim como a fricção com as paredes do nanotubo deve atuar de

forma decisiva [131].

Além das propriedades termodinâmicas e dinâmicas não usuais, a estrutura também exibe um comportamento interessante. A água confinada em nanotubos exibe uma estruturação, com a formação de camadas e cristalização em valores de temperatura e pressão onde esperaríamos um comportamento de líquido desestruturado. As estruturas das moléculas de água dependem do confinamento, podendo ser encontradas em cadeias espirais [98], em estruturas hexagonais dentro de nanotubos (6,6) [22], octogonal para nanotubos de carbono (9,9) ou octogonal com uma linha central para (10,10) [132, 133], e ainda outras estruturas diferentes para modelos de água distintos [134]. A presença de camadas também é controverso. Simulações realizadas por Wang *et al* [135] não mostraram nenhuma estrutura aparente, ao contrário dos trabalhos de Koles *et al* [132, 133], apesar de ambos os trabalhos utilizarem os mesmos nanotubos e valores de pressão e temperatura. As diferenças nos resultados são devidos aos modelos de água utilizados e aos parâmetros de cada campo de força utilizado [135]. Portanto, a estrutura molecular da água confinada em nanotubos e a difusão são bem diferentes, dependendo da escolha do modelo de água para realizar as simulações [134].

A maioria dos modelos moleculares de água são contruídos a partir de uma descrição precisa das ligações de hidrogênio e da distribuição de cargas, uma vez que acredita-se que a maioria das propriedades incomuns da água são devidas á direcionalidade das suas interações. Exemplos são a solvatação e outras propriedades dependentes da polarização. Contudo, na literatura encontramos vários exemplos de modelos efetivos esfericamente simétricos que, apesar da ausência de interações anisotrópicas e da simplicidade do potencial de interação, apresentam comportamento similar ao observado para a água [44, 45, 46, 47, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143], além de concordar com a previsão de Poole *et al* sobre a existência do segundo ponto crítico líquido-líquido [144].

Estes potenciais efetivos possuem duas escalas características, que refletem as distâncias típicas observadas entre os tetrâmeros da água, e sua simplicidade oferece algumas vantagens quando comparados aos modelos atomísticos de água. Uma vez que estes fluidos

tipo-água possuem um potencial de interação simples, podemos atingir facilmente longos tempos de simulação com um baixo custo computacional. Isto nos permite investigar uma grande região do diagrama de fase de pressão e temperatura [44, 45, 46, 47], além de evitar erros associados às simulações curtas para o estudo de fluidos confinados em nanotubos, como discutimos anteriormente. Ainda, a universalidade destes modelos nos permite estudar comportamentos anômalos observados em outros materiais além da água. Podemos encontrar anomalias termodinâmicas em metais líquidos, sílica, silício, grafite, titânio, gálio, bismuto, enxofre e fluoreto de berílio, enquanto que anomalias dinâmicas já foram encontradas em sílica e silício. Isto sugere que algumas das propriedades atribuídas à direcionalidade e polarização da água são encontrados em sistemas esfericamente simétricos. Além dos nossos trabalhos para analisar o comportamento destes fluidos confinados em nanotubos, o confinamento em outras geometrias foram estudados recentemente. Krott e Barbosa [145] analisaram os efeitos no diagrama de fase de um fluido tipo-água devido ao confinamento entre duas placas hidrofóbicas, enquanto Strekalova *et al* [146] usaram esta espécie de fluido para estudar o comportamento da água confinada em matrizes porosas.

Neste sentido, nesta tese iremos verificar se estes fluidos tipo-água confinados são capazes de capturar algumas propriedades da água confinada em nanotubos e, a partir disto, analisar o comportamento confinado comparando com experimentos para a água. Para testar esta hipótese realizamos simulações de MD no equilíbrio e fora equilíbrio dele, usando diferentes potenciais de duas escalas [44, 45, 47] confinados em modelos *coarse-grained* para nanotubos.

Primeiramente, analisamos se este fluido apresenta o mínimo na constante de difusão observado em diversos trabalhos de simulações de água atomística [23, 22, 123, 124, 125] e em sistemas experimentais [120]. Em seguida, estudamos o fator de aumento de fluxo para estes fluidos. Resumidamente, o fator de aumento de fluxo é a razão entre a condutividade hidráulica, obtida em simulações ou experimentos, e a condutividade hidráulica prevista pelas teorias contínuas de campo médio, como Hagen-Poiseulle. A água apresenta um comportamento peculiar desta grandeza [5, 121, 122], podendo ser utilizada para definir se

o regime de fluxo é contínuo ou não contínuo. Por fim, comparamos o resultado do fluxo de fluido com e sem duas escalas, a fim de definir se o comportamento anômalo ocorre para todos os tipos de fluidos ou se a presença de duas escalas favorece a estruturação e o mínimo do fluxo. Ainda, mostramos como todos estes comportamentos anômalos da difusão e fluxo estão conectados com as propriedades estruturais do fluido tipo-água confinado.

Por fim, apresentamos a estrutura deste trabalho. No capítulo 2 revisaremos brevemente os métodos de simulação utilizados neste trabalho, e algumas das teorias clássicas de campo médio utilizadas para o estudo de fluidos. Em seguida, no capítulo 3 apresentaremos em detalhe nosso modelo computacional para canais iônicos, com a discussão dos resultados obtidos para o modelo artificial do canal gramicidin A. Os estudos dos modelos efetivos para água confinados em nanotubos são apresentado no capítulo 4, onde analisamos o comportamento da difusão e estrutura para um fluido de duas escalas puramente repulsivo, no capítulo 5, onde a relação entre a estrutura e o fator de aumento de fluxo para modelos efetivos atrativos e repulsivos para água é discutido e, por fim, no capítulo 6, onde comparamos o fluxo e a estrutura de fluidos modelados por potenciais de duas escalas ou pelo potencial de Lennard-Jones. Finalizando esta tese, no capítulo 7 apresentamos as conclusões do trabalho desenvolvido neste doutorado e os artigos publicados.

Capítulo 2

Modelos computacionais e teóricos para o estudo da difusão de fluidos

Neste capítulo, iremos revisar de forma resumida os principais e mais tradicionais métodos de simulação computacional e alguns modelos teóricos empregados no estudo da difusão de fluidos. Exploraremos primeiramente o método de Monte Carlo (MC), através do algoritmo de Metropolis e do Monte Carlo Grande Canônico (GCMC). Em seguida, discutiremos o método de Dinâmica Molecular (MD), e as técnicas para simular sistemas com temperatura e pressão constantes. Ainda, a técnica de Dinâmica Molecular Grande Canônica com um volume de controle (CV-GCMD) ou dois volumes de controle (DCV-GCMD), onde combinamos os métodos de MD e GCMC, é apresentada. Encerrando a parte computacional do capítulo, discutiremos o método das somas de Ewald para o cálculo das interações de longo alcance em sistemas confinados é apresentada. Por fim, revisaremos algumas teorias clássicas utilizadas no estudo da dinâmica de fluidos. Um entendimento destas teorias facilita a compreensão dos resultados e discussões apresentados nos capítulos seguintes desta tese. Assim, abordaremos a lei de Fick, a equação de Knudsen para fluidos confinados e a teoria de Hagen-Poiseuille.

2.1 O método de Monte Carlo

Nesta seção faremos uma revisão do algoritmo de Metropolis [147], introduzido nos anos 50, que deu origem à simulação no *ensemble* canônico, ou método de Monte Carlo *NVT*.

2.1.1 Metropolis Monte Carlo

É conhecido da Física Estatística que, para um sistema no *ensemble* canônico, ou *NVT*, o valor médio de uma grandeza física A pode ser escrito como

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{r}^N e^{-\beta E(\vec{r}^N)} A(\vec{r}^N)}{\int d\vec{r}^N e^{-\beta E(\vec{r}^N)}}. \quad (2.1)$$

A resolução da Eq.(2.1), mesmo para um sistema simples, envolve um número muito grande de cálculos, já que estamos falando de integrais multidimensionais ($6N$ integrais).

Ainda assim, podemos calcular as integrais por amostragem de diferentes configurações do sistema, de forma a obtermos uma amostra representativa de todos os estados acessíveis fisicamente. De uma forma simples, isso pode ser feito variando-se aleatoriamente as coordenadas das componentes do sistema. A cada movimento podemos calcular $A_i F_i$ e, conseqüentemente, obter uma estimativa de $\langle A \rangle$. Uma vez que o fator F_i é proporcional ao peso de Boltzmann, somente configurações com energia baixa irão contribuir significativamente para o cálculo da integral. Entretanto, um grande número de estados tem um peso de Boltzmann pequeno e, conseqüentemente, uma menor probabilidade de serem acessados fisicamente. Assim, somente uma pequena região do espaço de fases corresponde ao estado físico observado. Logo, a abordagem aleatória é ineficiente, uma vez que cada uma das configurações, independentemente de descreverem corretamente o estado físico ou não, irão contribuir igualmente para a integral.

Este problema pode ser resolvido utilizando-se a ideia de uma amostragem por importância, que é a essência do algoritmo de Metropolis [147]. Esta técnica difere do método aleatório puro acima mencionado, já que gera um seqüência de estados de acordo com uma distribuição de Boltzmann e as considera igualmente, ao invés de gerar os estados e depois

atribuir o peso de Boltzmann. A simulação precisa garantir a produção de novos estados tal que ao seu final tenha ocorrido uma distribuição de probabilidades correta. Para garantir isso, é necessário satisfazer as condições da cadeia de Markov [40]:

- O resultado de cada tentativa de realizar um movimento pertence a um conjunto finito de possíveis resultados, chamado de espaço de fase.
- O resultado de cada tentativa depende apenas do resultado da tentativa que o precedeu imediatamente.

Estas condições são necessárias para obtermos a distribuição de probabilidades correta, ou seja, para obtermos a média de *ensemble* correta.

No caso do estudo de um fluido simples, aplicar o método de Metropolis é extremamente trivial. A cada passo de MC selecionamos uma partícula aleatoriamente e produzimos nela um deslocamento aleatório. O tamanho deste deslocamento é controlado por um termo δx_{max} , tal que $-\delta x_{max} < \delta x < \delta x_{max}$. Comparamos então a energia potencial U_{velho} , antes do movimento, com a energia potencial U_{novo} , após o movimento, para obtermos $\Delta U = U_{novo} - U_{velho}$. O movimento é aceito se $\Delta U < 0$, ou se

$$e^{-\beta\Delta U} > \text{ran} , \quad (2.2)$$

onde ran é um número aleatório de uma distribuição uniforme entre 0 e 1. Neste caso, a nova energia, nova posição, etc, são incluídas na estatística. Se o critério (2.2) não é satisfeito, descarta-se o movimento, e uma nova tentativa deve ser realizada.

2.1.2 Monte Carlo Grande Canônico

No *ensemble* grande canônico temos o sistema em contato com um banho de partículas e de temperatura, que fixa o potencial químico μ e a temperatura T , permitindo a troca de partículas e de energia entre o sistema e a vizinhança. O método de Monte Carlo Grande Canônico (GCMC), proposto por Norman e Filinov [148], permite três tipo de movimento no sistema:

- (a) Deslocar aleatoriamente uma partícula.
- (b) Inserir (criar) uma partícula no sistema.
- (c) Remover (destruir) uma partícula do sistema.

O movimento (a) é o movimento típico de Metropolis, sendo portanto governado pela probabilidade de transição (2.2), que pode ser reescrita como

$$\min [1, e^{-\beta\Delta U}] . \quad (2.3)$$

As probabilidades de ocorrência dos movimentos (b) e (c) podem ser obtidas a partir da grande função de partição,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu'N} \frac{V^N}{N!} e^{-\beta U} , \quad (2.4)$$

onde, por simplicidade, definimos $\beta\mu' = \beta\mu - 3\ln\Lambda$, tal que Λ é o comprimento de onda térmico. A probabilidade de que o sistema esteja em uma dada configuração m com N partículas é dada por

$$\Pi_{m,N} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(U_m - \mu'N)} \frac{V^N}{N!} . \quad (2.5)$$

Similarmente, a probabilidade de encontrarmos o sistema em uma configuração n com $N \pm 1$ partículas é

$$\Pi_{n,N \pm 1} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(U_n - \mu'(N \pm 1))} \frac{V^{N \pm 1}}{(N \pm 1)!} . \quad (2.6)$$

Com isto, a probabilidade de transição entre os estados n e m é igual à razão entre as probabilidades de cada estado,

$$\Pi_{n \rightarrow m} = \frac{\Pi_{n,N \pm 1}}{\Pi_{m,N}} . \quad (2.7)$$

Portanto, o movimento (b) é aceito se tivermos satisfeita a condição

$$\min \left[1, \frac{V}{N+1} e^{-\beta(\Delta U - \mu')} \right] , \quad (2.8)$$

e (c) é aceito se

$$\min \left[1, \frac{N}{V} e^{-\beta(\Delta U + \mu')} \right]. \quad (2.9)$$

2.2 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (MD) é uma técnica de simulação a nível atômico e molecular, que consiste essencialmente em resolver numericamente as equações clássicas de movimento para cada partícula que constitui o sistema,

$$\vec{F}_i = m\vec{a}_i = -\vec{\nabla}U(r^N), \quad (2.10)$$

onde \vec{F}_i é a força resultante sobre a i -ésima partícula, m é a massa e \vec{a}_i a aceleração, $U(r^N)$ o potencial de interação entre os componentes do sistema e $\vec{r}^N = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ representa o conjunto completo das $3N$ coordenadas atômicas.

2.2.1 Algoritmo típico

Um programa de MD exige a introdução no tempo inicial $t = 0$ das posições iniciais $\vec{r}_i(0)$ e velocidades iniciais $\vec{v}_i(0)$ de cada partícula do sistema, o que é feito no estágio (a) da simulação. Existem diversas formas de obtermos esta configuração inicial, tais como distribuições aleatórias no espaço ou distribuições numa rede. As velocidades iniciais podem ser também geradas aleatoriamente a partir de uma distribuição gaussiana ou uniforme.

Dado o sistema inicial, podemos realizar o passo de simulação. Tipicamente, calcula-se primeiramente da força resultante sobre cada partícula do sistema. Esta etapa depende dos potenciais de interação escolhidos para o sistema, definidos a partir de diferentes campos de força. Após a obtenção da aceleração de cada partícula do sistema, a próxima etapa consiste em integrar numericamente as equações clássicas de movimento, obtendo assim as novas posições e velocidades dos átomos em um tempo $t + \delta t$, onde δt é o incremento de tempo a cada passo de simulação. Alguns dos algoritmos mais utilizados para esta integração estão discutidos na Sec.2.2.2. Ainda, podemos calcular dentro de um passo de MD as propriedades de interesse no sistema em estudo, como energia, pressão, temperatura, etc.

Esta etapa depende do tipo de problema em estudo e de quais grandezas físicas queremos obter da simulação. A evolução temporal do sistema é obtida pela realização de N_{MD} passos de simulação MD, que resultam em um tempo total de simulação $N_{\text{MD}}\delta t$.

2.2.2 Integração das Equações de Movimento

Encontramos na literatura diversos algoritmos que realizam a integração das equações de movimento em MD. Nas nossas simulações utilizamos o algoritmo *velocity* Verlet. Para entendermos este método, é interessante analisarmos o algoritmo de Verlet, proposto por Verlet em 1967 [149, 150]. A ideia básica é escrever duas expansões em Taylor da posição $\vec{r}(t)$, uma em um tempo futuro $t + \delta t$ e outra em um tempo passado $t - \delta t$. Definindo $\vec{b} = d^3\vec{r}/dt^3$, podemos escrever estas expansões como

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \\ \vec{r}(t - \delta t) &= \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4),\end{aligned}\quad (2.11)$$

respectivamente, que somadas produzirão

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2\vec{a}(t) + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (2.12)$$

Esta é a forma básica do algoritmo de Verlet, com um erro da ordem de δt^4 . Como estamos integrando as equações de movimento de Newton, a aceleração $\vec{a}_i(t)$ de cada partícula é dada por

$$\vec{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i}\vec{\nabla}U(r_{ij}), \quad (2.13)$$

e o cálculo da força imediatamente nos fornece as novas posições. O problema nesta versão do algoritmo de Verlet é que as velocidades não são calculadas diretamente. Apesar de não serem necessárias para a atualização das posições, é necessário conhecer \vec{v} para calcularmos a energia cinética e a temperatura do sistema. Podemos calcular as velocidades usando

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}, \quad (2.14)$$

tal que o erro no valor da velocidade é da ordem de δt^2 . Para contornar este problema, surgiram algumas variantes do algoritmo de Verlet, sendo uma delas a forma *velocity* do algoritmo original.

O algoritmo de *velocity* Verlet [151] é uma modificação do algoritmo de Verlet que possui um erro na estimativa da velocidade na ordem de δt^4 . Este método envolve dois estágios, com o cálculo da força intercalado entre eles. Primeiro, conhecendo o valor de $a(t)$ e $v(t)$, avançamos a velocidade até o tempo $t + \delta t/2$, usando

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{\delta t}{2}\vec{a}(t). \quad (2.15)$$

Em seguida, avançamos a posição até o tempo $t + \delta t$,

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2. \quad (2.16)$$

Com estes novos valores de posição, calculamos as acelerações no tempo $t + \delta t$ e então avançamos as velocidades até $t + \delta t$,

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{\delta t}{2}\vec{a}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right). \quad (2.17)$$

Com este método de integração conseguimos minimizar o erro na integração, uma vez que as posições, velocidades e acelerações são calculadas para o mesmo tempo t .

2.2.3 Dinâmica Molecular no *Ensemble* Canônico

Nas simulações de MD, como as discutidas até o presente momento, temos como constantes de movimento o número de partículas N , o volume V e a energia E do sistema. Entretanto, na natureza dificilmente encontramos um sistema isolado, uma vez que o sistema interage com a vizinhança. Como sabemos da Física Estatística, tal sistema em equilíbrio com sua vizinhança, ou com um reservatório térmico, deve ser estudado em outros *ensembles*, como o canônico. Chamamos esta simulação de MD *NVT*.

Neste caso, sabemos que as possíveis configurações do sistema estão distribuídas de acordo com uma distribuição Gaussiana, ou de Maxwell-Boltzmann, e que a temperatura

do sistema está diretamente relacionada com a energia cinética média das partículas e, conseqüentemente, com a velocidade média das partículas do sistema,

$$k_B T = m \langle v_j^2 \rangle , \quad (2.18)$$

onde m é a massa da partícula e v_j é a j -ésima componente da velocidade. Assim, podemos controlar o valor da temperatura reescalando as velocidades. Para isso, utilizamos a ideia dos termostatos. Encontramos na literatura diversos exemplos de termostatos, mas neste trabalho utilizamos três deles: dois termostatos com características estocásticas, Langevin e Andersen [40], e o termostato estendido de Nosé-Hoover [154].

A. Dinâmica de Langevin

Na dinâmica de Langevin [40], a cada passo de simulação as partículas do sistema sofrem a ação de uma força de viscosidade, proporcional às velocidades destas e ao coeficiente de fricção do sistema, e de forças aleatórias originadas de um termo de ruído branco, que simulam o efeito de uma série contínua de colisões entre as partículas do sistema e as partículas do banho térmico. Assim, inserimos no cálculo da força resultante sobre cada partícula estes dois termos,

$$\vec{F}_R = -\vec{\nabla}U - m\gamma\vec{v}_i + \vec{W}_i(t) , \quad (2.19)$$

onde γ é o coeficiente de fricção e $\vec{W}_i(t)$ é um processo de Wiener [152], ou seja, uma força randômica, responsável pelo ruído branco, que a partir do teorema de flutuação-dissipação está relacionado com a temperatura do sistema,

$$\langle \vec{W}_i(t), \vec{W}_j(t') \rangle = \delta_{ij}\delta(t - t')6k_B T\gamma , \quad (2.20)$$

onde assumimos que as forças aleatórias são completamente não correlacionadas em tempos diferentes. O primeiro termo na Eq. (2.19) corresponde às forças derivadas do potencial de interação entre as partículas do sistema. A Dinâmica de Langevin se reduz a Dinâmica Browniana nos sistemas em que $\vec{\nabla}U = 0$.

B. Termostato de Andersen

O termostato de Andersen [153, 154] realiza uma redefinição nas velocidades das partículas que compõem o sistema, através de uma frequência de colisão ν para a atualização das velocidades. A cada ν passos de MD, geramos um número aleatório $0 < \text{ran} < 1$ para cada partícula. Se para um determinado átomo do sistema tivermos que $\text{ran} < \nu \delta t$, onde δt é o tamanho do incremento de tempo a cada passo de MD, a velocidade deste átomo é redefinida de acordo com uma distribuição gaussiana,

$$P(v) = \left(\frac{1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-v^2/k_B T^2} . \quad (2.21)$$

Essa reescala nos permite simular as colisões das partículas do sistema com as partículas de um banho térmico com uma temperatura fixa T . Com isto, eliminamos o determinismo da Dinâmica Molecular, de tal forma que a energia total do sistema não é mais conservada, e sim a energia cinética.

C. Termostato de Nosé-Hoover

Este método estendido de controle de temperatura foi inicialmente introduzido por Nosé [155] e posteriormente desenvolvido por Hoover [156]. A idéia principal deste termostato é considerar um sistema estendido, assumindo que o banho externo de calor a temperatura T_0 é uma parte integrante do sistema, adicionando assim uma variável \tilde{q} , associada com uma “massa” $Q > 0$ e a uma velocidade $\dot{\tilde{q}}$. O valor de Q determina o acoplamento entre o reservatório externo e o sistema e, portanto, influencia a flutuação na temperatura. A variável dinâmica \tilde{q} atua como um parâmetro de escala temporal. Mais precisamente, a escala temporal no sistema estendido (banho mais sistema real) é estendida pelo fator \tilde{q}

$$d\tilde{t} = \tilde{q} dt . \quad (2.22)$$

Uma vez que em ambos os sistemas as coordenadas atômicas são idênticas, temos que

$$\tilde{r} = r , \quad \dot{\tilde{r}} = \tilde{q}^{-1} \dot{r} , \quad \tilde{q} = q , \quad \dot{\tilde{q}} = q^{-1} \dot{q} , \quad (2.23)$$

onde r é a posição da partícula no sistema real. Com isto, a Lagrangeana para o sistema estendido fica

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \tilde{q}^2 \dot{r}_i^2 - U(\tilde{r}) + \frac{1}{2} Q \tilde{q}^2 - g k_B T_0 \ln \tilde{q}. \quad (2.24)$$

Os dois primeiros termos representam a energia cinética menos a energia potencial do sistema real, ou seja, a lagrangeana do sistema real. Os termos adicionais são a energia cinética de \tilde{q} e a potencial. A energia potencial é escolhida de tal forma que garanta que o algoritmo produza uma simulação no ensemble canônico a temperatura T_0 quando g é igual ao grau de liberdade do sistema em uma amostragem no tempo real. Isto leva às equações de movimento de Nosé

$$\tilde{q}^2 m_i \ddot{a}_i = \tilde{F}_i - 2\tilde{q} \dot{\tilde{q}} \dot{r}_i, \quad (2.25)$$

$$\ddot{\tilde{q}} = \frac{1}{Q\tilde{q}} \left[\sum_{i=1}^N m_i \tilde{s}^2 \dot{r}_i^2 - g k_B T_0 \right], \quad (2.26)$$

onde a_i é a aceleração da partícula.

Estas equações modelam um ensemble microcanônico no sistema estendido. Entretanto, a energia do sistema real não é constante. Conforme acontecem flutuações de \tilde{q} , ocorre transferência de calor entre o banho térmico e o sistema real. Esta troca de calor controla a temperatura do sistema. Com isto, pode ser mostrado que estas equações de movimento modelam um ensemble canônico no sistema real.

As equações de movimento de Nosé são suaves, determinísticas e reversíveis no tempo. Tal propriedade de reversibilidade não é observada nos termostatos estocásticos de Langevin e Andersen. Entretanto, como a evolução temporal de \tilde{q} é descrita por uma equação de segunda ordem, o calor pode sair ou entrar no sistema de modo oscilante, levando a pequenas e quase periódicas flutuações de temperatura. A escala temporal estendida das equações de Nosé não é muito intuitiva, e a amostragem de trajetórias em diferentes intervalos de tempos é impraticável para o estudo de propriedades dinâmicas do sistema. Entretanto, como demonstrado por Nosé e Hoover em seu artigo original, as equações de movimento de Nosé podem ser reformuladas em termos de variáveis do sistema real. A

transformação nos leva a [156]

$$m_i \tilde{a}_i = \tilde{F}_i - \frac{\dot{q} r_i}{q}, \quad (2.27)$$

$$\frac{\dot{q}}{q} = \frac{-k_B g}{Q} T(t) \left[\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right], \quad (2.28)$$

onde $T(t)$ é a temperatura instantânea no tempo t , T_0 a temperatura do banho térmico e k_B a constante de Boltzmann.

2.2.4 Dinâmica Molecular no *Ensemble* Isotérmico-Isobárico

Sabemos que um grande número de experimentos são realizados a temperatura e pressão constantes. Assim, é interessante que possamos realizar simulações no *ensemble* NpT , ou isotérmico-isobárico. Como é conhecido da Física Estatística, ao fixarmos a pressão p do sistema permitimos que o volume V varie. Assim, é usual empregar técnicas que variem o tamanho do sistema [153, 157] ou a forma da caixa de simulação [158, 159] para obtermos o controle sobre p . Porém estes métodos não são indicados para trabalhar com sistemas confinados, como a difusão de fluidos por nanotubos, uma vez que alteram o volume ou a forma do sistema, alterando assim também o meio confinante.

A alternativa encontrada foi usarmos o método de paredes flutuantes introduzido por Lupowski e van Smol [160, 161] para o estudo de líquidos confinados em situações de equilíbrio. Nesta técnica, paredes confinantes são colocadas em uma das direções do sistema. Estas paredes funcionam como pistões, que garantem um controle da pressão nos limites da direção escolhida, através de uma força constante baseada na pressão desejada. Assim, adiciona-se duas novas partículas, os pistões A e B , nas equações de movimento que descrevem a evolução do sistema, tal que estas possuem posição flutuante na direção confinante e fixa nas demais. Portanto, os pistões possuem somente um grau de liberdade translacional.

Estas considerações nos levam a reescrever a força resultante sobre uma partícula i do fluido como

$$\vec{F}_R = -\vec{\nabla}U + \vec{F}_{iwA}(\vec{r}_{iA}) + \vec{F}_{iwB}(\vec{r}_{iB}), \quad (2.29)$$

onde $\vec{F}_{iwA(B)}$ indica a interação da partícula i com a parede $A(B)$ a uma distância $\vec{r}_{iA(B)}$. As equações de Newton para as paredes são dadas por

$$m_w \vec{a}_A = p S_w \vec{n}_A - \sum_{i=1}^N \vec{F}_{iwA}(\vec{r}_{iA}) , \quad (2.30)$$

$$m_w \vec{a}_B = p S_w \vec{n}_B - \sum_{i=1}^N \vec{F}_{iwB}(\vec{r}_{iB}) , \quad (2.31)$$

onde m_w indica a massa dos pistões, p a pressão desejada do sistema, S_w a área do pistão e \vec{n}_A o vetor unitário positivo na direção confinante, enquanto que \vec{n}_B é um vetor unitário negativo na direção confinante. A força de interação entre as partículas do sistema e as paredes pode ser definida de acordo com o potencial desejado. Usualmente, utiliza-se um potencial repulsivo de curto alcance. Esta força repulsiva é contraposta pelo termo constante na força, que depende da pressão do sistema. Com isto, uma vez que o sistema esteja equilibrado, a força exercida pelas colisões dos átomos nos pistões irá gerar pequenas flutuações na posição dos pistões, devido à força constante restauradora pS_w , fixando assim uma pressão média constante nas partículas do líquido próximos às paredes. Depois de equilibrada, a posição dos pistões não irá apresentar grandes flutuações e o controle da pressão irá se propagar para todo o sistema.

2.2.5 Dinâmica Molecular no *Ensemble* Grande Canônico

Dinâmica Molecular Grande Canônica com um Volume de Controle (CV-GCMD)

No *ensemble* grande canônico fixamos o potencial químico μ do sistema, enquanto permitimos que o número de partículas varie em torno de um valor médio. Como a MD é um método determinístico, realizar a inserção ou remoção de partículas pode levar a erros na correta evolução temporal do sistema, uma vez que movimentos de inserção e remoção são puramente estocásticos, característicos de simulações de GCMC. Assim, utilizamos o método de Dinâmica Molecular Grande Canônica (GCMD) proposto por Papadopoulos *et al* [162]. Esta técnica consiste basicamente na alternância de etapas de MD e GCMC. A

etapa de MD atua sobre toda a caixa de simulação, enquanto que os movimentos de GCMC estão restritos a uma porção do sistema, o chamado volume de controle (CV). Este volume de controle, em geral, é tomado como uma região de simulação menor, inserido dentro da caixa de simulação, como mostrado na figura 2.1. A alternância entre os passos de MD e MC é controlada pelo parâmetro k , definido pela razão entre estes passos

$$k = \frac{n_{\text{MD}}}{n_{\text{MC}}}, \quad (2.32)$$

onde n_{MD} é o número de passos de MD e n_{MC} o número de passos de GCMC.

Durante o curso da simulação, os passos de MD fazem com que as partículas saiam ou entrem no CV, variando assim a densidade e, conseqüentemente, o potencial químico μ . Espera-se, então, que os passos de GCMC inseridos restabeleçam o valor original do potencial químico. Após um tempo, as partículas irão ocupar todo o espaço da caixa de simulação, ou seja, teremos uma simulação de MD de um sistema aberto, conforme esquematizado na figura 2.1.

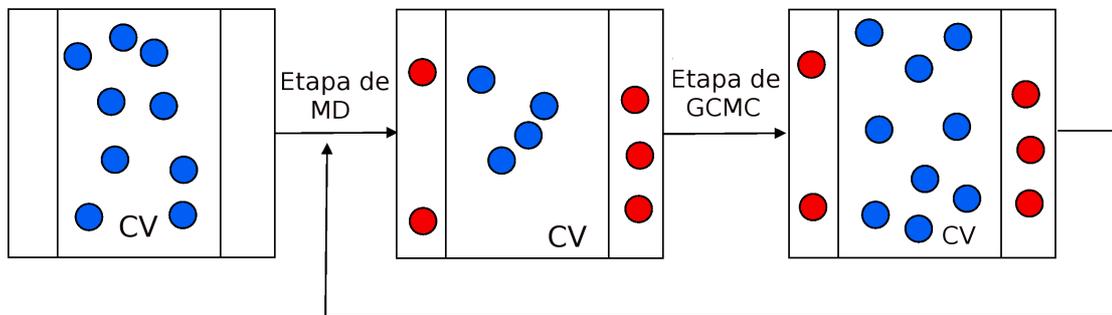


Figura 2.1: Sucessão de passos de GCMC. A Dinâmica Molecular altera a concentração de partículas dentro do volume de controle (esferas azuis). Realizam-se, então, os passos de GCMC para recuperar o potencial químico dentro do CV.

Em uma simulação de GCMC, no tempo $t = 0$ uma configuração inicial é produzida no CV usando uma simulação em GCMC. Como a simulação de GCMC não envolve um termo cinético, para cada partícula inserida no sistema durante a inicialização atribuímos

uma velocidade inicial, gerada a partir de uma distribuição gaussiana de velocidades, Eq. (2.21), para a temperatura desejada, de forma a garantir que a temperatura do sistema não varie com um movimento de inserção.

Uma vez gerada a configuração inicial termalizada dentro do CV, inicia-se uma sequência de n_{MD} passos de Dinâmica Molecular sobre toda a caixa de simulação, ou seja, não fazendo diferenciação entre as partículas estarem ou não dentro do CV. Após estes n_{MD} passos, realizamos a etapa de GCMC. Neste momento, “congelamos” as N_{out} partículas que estão fora do CV e realizamos n_{MC} tentativas de adição/remoção de partículas somente dentro do CV, levando em conta somente as N_{in} partículas que estão dentro deste. As probabilidades de aceitação dos movimentos de GCMC no volume de controle local são dadas pelas Eq. (2.8) e (2.9) [162]

$$P(N_{\text{in}} \rightarrow N_{\text{in}} + 1) = \min \left[1, \left(\frac{V_{\text{CV}}}{\Lambda^3(N_{\text{in}} + 1)} \right) e^{-\beta(\Delta U - \mu)} \right], \quad (2.33)$$

$$P(N_{\text{in}} \rightarrow N_{\text{in}} - 1) = \min \left[1, \left(\frac{\Lambda^3 N_{\text{in}}}{V_{\text{CV}}} \right) e^{-\beta(\Delta U + \mu)} \right], \quad (2.34)$$

para a adição e remoção, respectivamente.

Apesar desta etapa de GCMC realiza-se somente no CV, considera-se a variação de energia potencial ΔU em todo o sistema. Como na inicialização, toda vez que uma partícula é inserida, sua velocidade inicial é atribuída a partir de uma distribuição gaussiana de velocidades. Com esta etapa, espera-se que a concentração dentro do CV seja recuperada, uma vez que na etapa de MD partículas entram e saem do CV. A concentração desejada é controlada pelo valor de μ usado nas Eqs. (2.33) e (2.34). Estudos comparando GCMD e GCMC para fluidos neutros e carregados mostram que as técnicas são equivalentes, levando aos mesmos valores de densidade média para o sistema [162, 163].

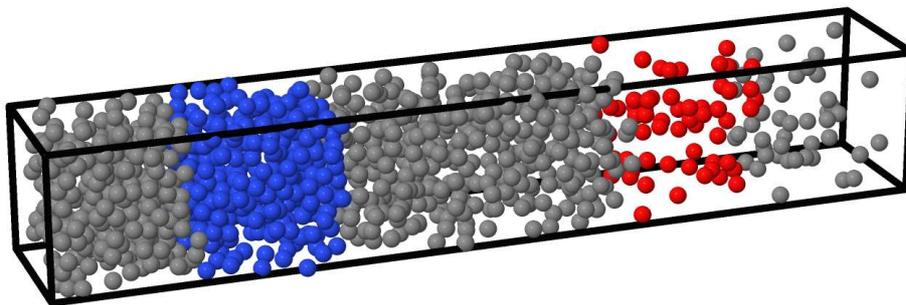


Figura 2.2: Caixa de simulação na forma de um paralelepípedo utilizada para simular fluxo. As esferas azuis representam as partículas dentro do volume de controle 1 (CV_1), as vermelhas dentro do volume de controle 2 (CV_2) e as esferas cinzas são as partículas fora dos CVs. A região de difusão encontra-se entre os volumes de controle. A visualização do sistema foi feita com o pacote Jmol [83].

Dinâmica Molecular Grande Canônica com dois Volumes de Controle (DCV-GCMD)

A extensão do método GCMD com um volume de controle para dois CVs é relativamente simples. Neste método, estudam-se fenômenos que ocorrem na zona de difusão entre duas regiões cujo potencial químico é fixo, ou seja, o escoamento entre dois volumes de controle [80, 81, 164]. Esta técnica é denominada Dinâmica Molecular Grande Canônica com Dois Volumes de Controle, DCV-GCMD. Em nossos trabalhos, utilizamos uma caixa de simulação com a forma de um paralelepípedo, de dimensões $mL \times L \times L$, nas direções x , y e z respectivamente, conforme a figura 2.2. Similarmente ao caso de um único CV, as probabilidades para inserir e remover uma partícula em um dos CVs é dado pelas Eq. (2.33) e (2.34), feitas as adaptações para cada um dos CVs [80].

De fato, a partir do desenvolvimento do método DCV-GCMD uma série de aplicações

foram propostas. MacElroy [165] utilizou, de forma alternativa, uma técnica muito semelhante para o estudo da difusão de partículas através de membranas. Sunderrajan *et al.* [166] aplicaram GCMD ao estudo da penetração de partículas num meio contendo estruturas poliméricas. O transporte de metano através de poros de carbono foi investigado pela técnica, a fim de diferenciar o transporte de massa por difusão ou por viscosidade [167]. Düren *et al.* [168] utilizaram uma mistura de CH₄/CF₄ difundindo através de nanotubos de carbono. Nagumo *et al.* [169] investigaram a difusão de diferentes misturas, tais como He/CH₄ e CH₄/CF₄, através de nanoporos de zeólitas.

Versões com processamento paralelo estão disponíveis na literatura, tanto para fluidos do tipo Lennard-Jones [170] e difusão através de polímeros [171], como para gases em poros a base de sílica [172]. Uma aplicação interessante do método GCMD foi proposta recentemente para o estudo do processo de nucleação de fases metaestáveis, nas proximidades da linha de decomposição espinodal [173]. Ainda, Raghunathan e Aluru [174] aplicaram o método para estudar o transporte de KCl através de nanocanais. Um estudo extensivo e sistemático da técnica DCV-GCMD para soluções de eletrólitos fora do equilíbrio pode ser encontrada na Ref. [163].

2.3 Cálculo das Interações de Longo Alcance - Somas de Ewald

Interações de longo alcance representam uma grande dificuldade para simulações computacionais, uma vez que, em princípio, as interações entre todas as partículas do sistema devem ser levadas em conta, não só dentro da caixa de simulação, como também entre todas as infinitas réplicas (ou imagens) do sistema geradas pelas condições de contorno periódicas. Isto equivale a reescrever a energia eletrostática, em um sistema com periodicidade nas três dimensões, como

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2\epsilon_w} \sum_{\vec{n}} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|}, \quad (2.35)$$

onde a soma sobre \vec{n} é feita sobre todas as infinitas imagens periódicas e L define o tamanho da célula unitária de simulação. O problema com tal tarefa é que as somas (2.35) têm

convergência condicional, dependendo da forma como as imagens são consideradas.

Para contornar este problema, a interação coulombiana foi calculada através do método das somas de Ewald [40, 175]. Resumidamente, neste método fazemos a suposição de que cada íon q_i que compõe o sistema é cercado por uma distribuição de cargas oposta $-q_i$. Neste caso, o potencial eletrostático devido ao i -ésimo íon passa a ser devido somente à parte de q_i não cercada pela nuvem de carga oposta. Para grandes distâncias, a contribuição desta pequena parte da carga do íon decai rapidamente para zero, sendo então relevante somente a contribuição para curtas distâncias. O quão rapidamente este potencial decai para zero depende da forma da distribuição de cargas. O método tradicional [40, 154, 175] consiste em escolher uma forma gaussiana para esta nuvem de cargas. A contribuição para o potencial eletrostático em um ponto \vec{r}_i devido a estas cargas, e sua nuvem gaussiana, pode ser obtida facilmente a partir de um somatório. Entretanto, o objetivo é calcular o potencial devido a N cargas pontuais, conforme a equação (2.35). Isto pode ser conseguido se, ao conjunto de cargas pontuais mais sua nuvem compensadora de carga $-q_i$, adicionarmos outra nuvem de cargas gaussianas de carga q_i , conforme a figura 2.3. A distribuição compensadora de cargas gaussianas, com raio $\sqrt{2/\alpha}$, que cerca um íon é dada por

$$\rho_{\text{gauss}}(r) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha r^2}, \quad (2.36)$$

onde a escolha do valor de α é determinado pela eficiência computacional desejada.

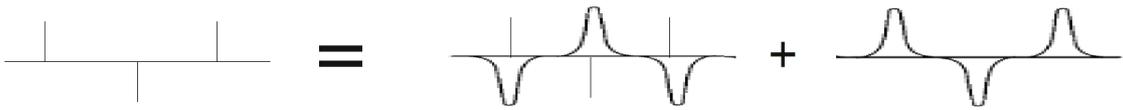


Figura 2.3: Construção de Ewald para o cálculo das interações eletrostáticas.

O resultado da construção da figura 2.3 é que teremos três contribuições para o potencial eletrostático: o termo devido a nuvem gaussiana que cerca os íons, ou interação no espaço recíproco, o termo de curto-alcance, ou interação do espaço real, que “escapa” da nuvem, e

a auto-interação entre os íons e a nuvem que os cerca. Desta forma, a energia de interação eletrostática é reescrita como [154]

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\sqrt{\alpha} r) + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{\kappa} \neq 0} \frac{4\pi}{\kappa^2} |\tilde{\rho}(\vec{\kappa})|^2 e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} - \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (2.37)$$

onde erfc é a função erro complementar, $\vec{\kappa}$ o vetor do espaço recíproco e $\tilde{\rho}(\vec{\kappa}) = \sum_i q_i e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}}$. O primeiro termo representa a soma sobre o espaço real, o segundo a interação no espaço recíproco e o terceiro a auto-interação íon-nuvem. Uma vez que a função $\text{erfc}(\sqrt{\alpha} r)$ decai rapidamente para zero, se escolhermos um valor suficientemente grande para α somente os termos de $\vec{n} = (0, 0, 0)$ irão contribuir para a soma do espaço real. Com isto, podemos usar o método de mínima imagem para a soma no espaço real, deixando o caráter de longo alcance da interação para o espaço recíproco, de fácil convergência. Nas simulações realizadas, utilizamos $\alpha = 5/L$, tal que a soma no espaço recíproco possui 518 termos.

A construção das somas de Ewald dada pela Eq.(2.37) é válida somente para um sistema com periodicidade nas três direções. Como o sistema utilizado em nossas simulações de eletrólitos possui paredes em x , e é infinito em y e z , ou seja, tem uma geometria do tipo *slab* [154], é necessário utilizar técnicas especiais para calcular as somas de Ewald. Dentre as correções que existem na literatura [176, 177, 178, 179], utilizamos a proposta de Yeh e Berkowitz [180], onde inserimos um termo de correção na equação (2.37) para obter o comportamento correto da interação eletrostática em sistemas com geometrias do tipo “slab”. Desta forma, a energia eletrostática do sistema, U_{slab} , é dada por [180, 181]

$$U_{\text{slab}} = U_{\text{Coul}} + J(\vec{M}, P), \quad (2.38)$$

onde o termo $J(\vec{M}, P)$ depende da geometria do sistema P e do momento de dipolo total $\vec{M} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$. Para um sistema cercado pelo vácuo e de geometria retangular, finito na direção x , o termo $J(\vec{M}, P)$ é escrito como [181]

$$J(\vec{M}, P) = \frac{2\pi}{V} M_x^2, \quad (2.39)$$

onde M_x é a componente x do momento de dipolo total da caixa de simulação.

2.4 Modelos teóricos para difusão e fluxo de fluidos

Analisaremos agora algumas das teorias analíticas mais utilizadas para o estudo de sistemas difusivos. Apesar de existirem um grande número de teorias propostas nos últimos 150 (ou mais!) anos [182], nos limitaremos à discussão das três teorias cujo entendimento é necessário para uma melhor compreensão dos resultados obtidos nas simulações realizadas durante o doutorado.

2.4.1 Leis de Fick

A formulação de Fick para o estudo do fluxo de fluidos é um dos mais utilizados métodos teóricos para o estudo do transporte de massa devido a gradientes de concentração. Estas leis foram propostas em 1855 pelo fisiologista Adolf Fick [183, 184], inspiradas em experimentos onde foram medidos os fluxos de sal guiados por um gradiente de concentração através de canos cheios de água. Apesar de inicialmente usada para o estudo de difusão em fluidos, as leis de Fick mostram-se eficientes para diversos casos, sendo também amplamente empregadas para entender a difusão em sólidos. A importância desta teoria é tão grande que classificamos os processos de difusão tipo Fick, que seguem as leis de Fick, e as que violam as leis de Fick.

Primeira Lei de Fick

Em um sistema fora do equilíbrio, onde um fluido escoar de forma estacionária devido a um gradiente de concentração, podemos relacionar o fluxo com este gradiente utilizando a primeira Lei de Fick. Fick postulou que o fluxo ocorre da região de maior concentração para o de menor concentração, com uma magnitude que é proporcional ao gradiente de concentração existente no sistema. Um exemplo de simulação DCV-GCMD com fluxo devido ao gradiente de concentração pode ser visto na Fig. 2.2, mostrada anteriormente,

cujo perfil de concentração, típico para sistemas com fluxo estacionário, é mostrado na Fig. 2.4.

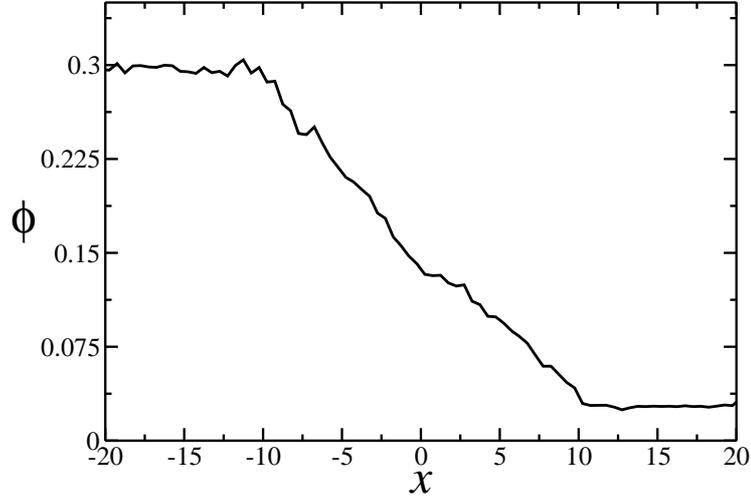


Figura 2.4: Perfil de concentração para um sistema com fluxo estacionário na direção x . Tal comportamento é típico de sistemas com fluxo tipo-Fick. O gráfico foi obtido através de uma simulação DCV-GCMD, e as unidades utilizadas são arbitrárias.

A primeira lei de Fick é descrita pela equação

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}\phi, \quad (2.40)$$

onde \vec{J} é o fluxo, que mede a quantidade de substância (partículas ou massa) que flui por uma determinada área em um intervalo de tempo e ϕ a concentração. A igualdade entre estas grandezas é obtida com o uso da constante de difusão do fluido, D , que está relacionada com a viscosidade do meio η e com o tamanho das partículas do fluido σ pela relação de Einstein,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta\sigma}, \quad (2.41)$$

onde k_B é constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema. Esta expressão é apropriada para difusão e fluxo de partículas de tamanho σ fluindo em um meio de partículas menores, representadas pela viscosidade η . Apesar desta aparente limitação, tem sido usada para autodifusão, tendo sua validade limitada para baixas temperaturas [154]

Segunda Lei de Fick

A segunda lei de Fick prediz como a concentração ϕ depende da constante de difusão D , a medida que o sistema evolui no tempo. Partindo da equação da conservação da massa

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0, \quad (2.42)$$

podemos utilizar a Eq.(2.40) para substituir o fluxo \vec{J} e obtermos

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-D \vec{\nabla} \phi) = 0, \quad (2.43)$$

que corresponde à segunda lei de Fick para sistemas onde a constante de difusão depende da concentração ou do tempo. Assumindo que D é constante, a segunda lei de Fick assume uma forma análoga à equação do calor,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \nabla^2 \phi. \quad (2.44)$$

2.4.2 Equação de Hagen-Poiseuille

A equação de Hagen-Poiseuille, descoberta independentemente por Gotthilf Heinrich Ludwig Hagen em 1839 e por Jean Louis Marie Poiseuille em 1838 [185], fornece o comportamento da velocidade e do fluxo de um fluido, quando confinado em um cano cilíndrico com um gradiente de pressão entre as extremidades. Esta teoria consegue prever com sucesso o comportamento de fluidos em diversos sistemas, como o fluxo de sangue em veias e capilares.

Para formular suas teorias, Hagen e Poiseuille consideraram um fluido viscoso e incompressível, com um fluxo laminar através de um tubo cilíndrico cujo comprimento é muito maior que o diâmetro. Ainda, considera-se que o fluido não é acelerado conforme escoar pelo tubo.

Sabemos que, devido ao atrito com as paredes, o fluido que escoar no centro do tubo possui uma velocidade maior que o fluido próximo às paredes, como mostrado esquematicamente na Fig. 2.5. Por simplicidade, podemos ainda separar este fluido em camadas, com

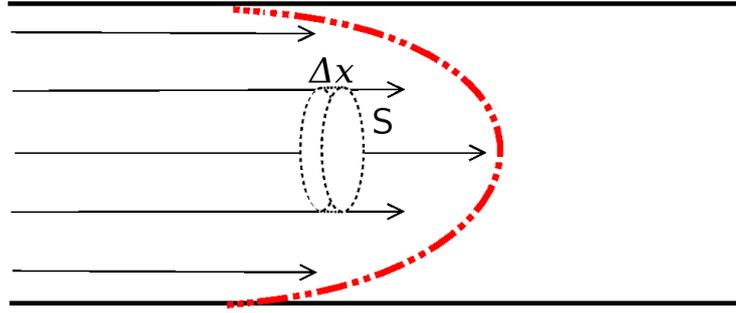


Figura 2.5: Representação esquemática das velocidades de um fluido escoando dentro de um tubo capilar.

as partículas que formam cada camada escoando com a mesma velocidade média. Basicamente, temos três forças atuando neste sistema. A primeira é a força que empurra o fluido na direção do escoamento, e pode ser definida em função da diferença de pressão entre as extremidades do tubo,

$$\vec{F}_p = -\Delta p A, \quad (2.45)$$

onde A é a área total do tubo. A segunda é a atração exercida pela camada central devido à sua maior velocidade,

$$\vec{F}_{\text{central}} = -2\pi s \Delta x \eta \frac{dv}{dr}, \quad (2.46)$$

onde η é a viscosidade do fluido, $2\pi s \Delta x$ a área de contato entre a camada mais rápida e uma camada mais lenta e dv/dr é o gradiente de velocidade que corresponde à variação na velocidade v da camada quando variamos o seu raio r . Por fim, a terceira é uma força de arrasto devido às camadas em contato com a parede. De forma similar à força anterior, podemos escrever

$$\vec{F}_{\text{arrasto}} = 2\pi(s + ds) \Delta x \eta \frac{dv}{dr}, \quad (2.47)$$

onde a derivada da velocidade em relação ao raio da camada é negativa. Podemos utilizar estas três forças e resolver as equações de movimento, de forma a obter uma expressão para a velocidade do fluido em função da distância do centro do tubo,

$$v_i = \frac{\Delta p}{4\eta \Delta x} (R^2 - r_i^2), \quad (2.48)$$

onde R é o raio do tubo e r_i^2 a posição da camada i . Ainda, o volume total de fluido que escoou pelo tubo é dado pela expressão

$$V_Q = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta x}. \quad (2.49)$$

2.4.3 Difusão de Knudsen

A difusão de Knudsen aplica-se para casos onde o livre caminho médio disponível para o movimento das partículas do fluido é comparável ou maior que o tamanho do sistema. Como exemplo, temos fluidos em meios porosos, entre paredes ou dentro de poros ou canais de escala nanométrica, onde constantemente ocorrem colisões entre as partículas e o meio confinante [186]. Consideremos, por exemplo, um gás difundindo dentro de um nanotubo de carbono. Se o diâmetro do nanotubo é menor que o livre caminho médio das moléculas do gás confinado, as partículas do fluido colidirão mais frequentemente com as paredes do nanotubo do que entre si. Este regime é chamado de difusão de Knudsen.

Da teoria cinética dos gases, temos que a constante de difusão D de um fluido de baixa densidade é dada por

$$D = \frac{\lambda}{3} \nu, \quad (2.50)$$

onde λ é o livre caminho médio das partículas e $\nu = \sqrt{8k_B T / \pi m}$ a velocidade média das partículas do gás, com massa m_i , a uma temperatura T . No caso da difusão de Knudsen para um gás dentro de um tubo com diâmetro de poucos nanômetros, o caminho médio λ é substituído pelo diâmetro d do nanotubo,

$$D = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (2.51)$$

ou seja, pela formulação de Knudsen esperamos que a constante de difusão de um fluido de baixa densidade, difundindo através de um nanotubo, tenha uma dependência linear com o diâmetro d deste nanotubo.

Capítulo 3

Difusão de cátions através de nanoporos e canais inseridos em membranas

Neste capítulo apresentamos um modelo de Dinâmica Molecular com solvente implícito, para o estudo de fluxos iônicos através de nanoporos e canais transmembrânicos. O método consiste em uma simulação utilizando a técnica DCV-GCMD apresentada na Sec. 2.2.5 e a solução analítica para o potencial eletrostático dentro de um nanoporo cilíndrico recentemente obtida por Levin [43]. O modelo é utilizado para calcular o fluxo de cátions através de um canal artificial que imita o comportamento do canal iônico bactericida gramicidina A (gA). As relações de corrente-voltagem e corrente-concentração são calculadas sob diferentes condições experimentais. Os resultados obtidos são comparáveis com as características associadas com o poro de gA, especialmente a existência de dois sítios ligantes dentro do poro e da observação da saturação no perfil corrente-concentração. Os resultados apresentados neste capítulo da tese foram resumidos na Ref. [189].

3.1 O sistema e a metodologia computacional

3.1.1 Um modelo *coarse-grained* para canais iônicos

O método mais utilizado para estudar canais iônicos é a Dinâmica Molecular com todos os átomos do sistema sendo levados em consideração [51, 56, 57, 58, 68, 187]. Porém, este elevado número de partículas torna a simulação de MD com um alto custo computacional,

muitas vezes inviável. Além disto, outro limitante é o tempo de simulação. Sabemos que o tempo de fluxo através dos canais é da ordem de microssegundos (μs), mas as simulações usualmente são realizadas na ordem de nanossegundos (ns) [63, 64]. Alternativas com um menor custo computacional existem, especialmente métodos onde a água é considerada como um meio contínuo. As principais técnicas utilizadas nestes modelos contínuos são a Dinâmica Browniana (BD) [57, 74, 75] e cálculos de campo médio, como a teoria de Poisson-Nerst-Planck [78, 79]. Entretanto, estes modelos contínuos têm falhado em descrever completamente as propriedades dinâmicas do gramicidina A [57, 75]. Com a intenção de superar estas dificuldades, nesta tese estamos propondo um modelo computacional onde utilizamos os resultados obtidos analiticamente por Levin [43] para o potencial eletrostático dentro do canal. Desta forma, podemos unir uma descrição *coarse-grained* da estrutura atômica de nanocanais com uma alternativa de baixo custo computacional.

Em nosso modelo utilizamos o sistema canal-reservatório, ilustrado esquematicamente na Fig. 3.1, para investigar as correntes iônicas que surgem devido a existência de um gradiente de potencial eletrostático presente no sistema. A caixa de simulação, um paralelepípedo com volume $5L \times L \times L$ com $L = 20 \text{ \AA}$, contém dois reservatórios, ou dois volumes de controle, CV_1 e CV_2 , dentro dos quais o potencial químico das espécies iônicas é mantido constante, e uma membrana com um canal conectando estes dois reservatórios. A estrutura do canal, um modelo artificial para o poro do gramicidina A, foi construído como um tubo cilíndrico, com raio efetivo de 2 \AA e comprimento $L_c = 35 \text{ \AA}$, feito de esferas de Lennard-Jones (LJ) de diâmetro $\sigma_c = 2 \text{ \AA}$. Ambos os lados da estrutura do canal — com exceção dos orifícios — são cercados por paredes confinantes, assim como as extremidades da caixa de simulação na direção x , como mostramos na Fig. 3.1.

O modelo de eletrólito considerado contém partículas com carga q e $-q$, com diâmetro σ_+ e σ_- , respectivamente, inseridos em um solvente sem estrutura e de constante dielétrica $\epsilon_w = 80$, o mesmo valor nos reservatórios e dentro do canal, enquanto que a membrana tem uma constante dielétrica igual a $\epsilon_m = 2$, ambas em unidades da permissividade do vácuo. As interações fluido-fluido são separadas em contribuições de curto e longo alcance. Já o

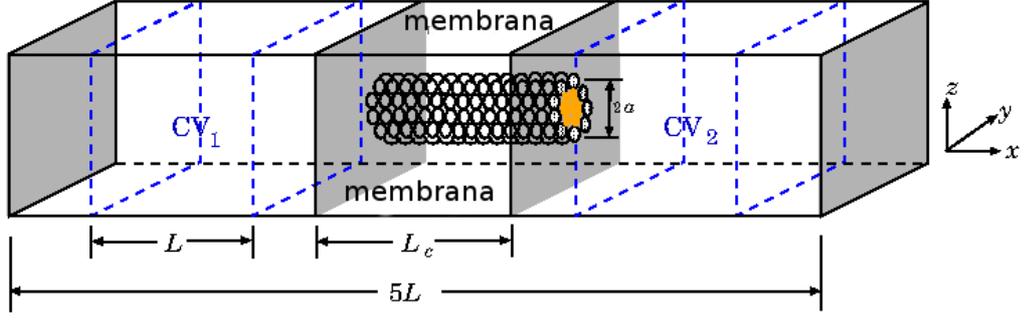


Figura 3.1: Descrição esquemática da célula de simulação. O canal iônico foi construído como um cilindro composto por uma sequência anular de esferas de LJ. O sistema é confinado na direção x por duas paredes lisas (representadas em cinza) nas extremidades da caixa de simulação. As mesmas paredes foram utilizadas para assegurar que o fluxo de cátions entre os reservatórios ocorre somente através do canal. Condições de contorno periódicas foram aplicadas nas direções y e z .

potencial de interação entre partículas do fluido e as esferas de LJ do canal possui somente a contribuição de curto alcance. Para a interação de curto alcance utilizamos o potencial de Lennard-Jones modificado de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [40]

$$U_{ij}^{\text{WCA}}(r) = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(r) - U_{\text{LJ}}(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (3.1)$$

onde $U_{\text{LJ}}(r)$ é o LJ típico, dado por

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.2)$$

A distância de corte para esta interação é $r_c = 2^{1/6}\sigma_{ij}$, onde $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ é o diâmetro efetivo e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre a espécie iônica i (cátion ou ânion do fluido) e uma partícula da espécie j (cátion ou ânion do fluido ou esfera fixa de LJ do canal). As paredes confinantes nas extremidades do eixo- x e as paredes que circundam o canal foram

modeladas com o mesmo potencial WCA. Entretanto considerando somente a projeção no eixo- x da distância entre um íon no reservatório e a posição da parede. Em todas as interações WCA consideramos que o parâmetro de energia de LJ é $\epsilon = 1k_B T$.

A contribuição de longo alcance para a interação é calculada dependendo da região onde o íon está se movendo. Para a região fora do canal a energia de interação possui a forma da interação de Coulomb

$$U_{ij}^{\text{coul}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_w} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (3.3)$$

onde r_{ij} é a distância entre estes dois íons, devendo ser considerada no contexto das somas de Ewald discutidas na Sec. 2.3. Para a região dentro do canal, utilizamos o modelo proposto por Levin [43]. Uma descrição detalhada do modelo analítico, baseada no trabalho original [43], e de como obtêm-se os potenciais de interação é fornecida no apêndice A desta tese. Neste modelo, os íons movem-se somente através do eixo de simetria do poro. Isto é uma aproximação bem razoável para canais estreitos, como o gramicidina A. Quando um íon de carga q entra no canal ele interage com outros íons dentro do canal e com p resíduos de carga $-q$ inseridos na proteína que forma o canal, localizados a uma distância ρ do eixo central. Além das interações eletrostáticas entre os íons e resíduos, existe uma penalidade energética U , associada com o íon entrando em uma região cercada por um material de baixa constante dielétrica. A energia eletrostática dos íons dentro do canal é então escrita como

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i \varphi_{\text{in}}(x_i, x_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^p q_i \varphi_{\text{out}}(x_i, \rho, x_j) + \sum_{i=1}^N q_i U(x_i), \quad (3.4)$$

onde $\varphi_{\text{in}}(x_i, x_j) = \varphi_1(x_i, x_j) + \varphi_2(x_i, x_j)$ é o potencial sentido por um íon i na posição x_i devido a um íon j na posição x_j , com os dois potenciais eletrostáticos descritos como [43]

$$\varphi_1(x_i, x_j) = \frac{q}{\epsilon_w} \int_0^\infty dk \frac{\{\alpha^2(k) e^{k|x_i-x_j|-2kL_C} + \alpha(k)\beta(k)[e^{-k(x_i+x_j)} + e^{k(x_i+x_j)-2kL_C}] + \beta^2(k) e^{-k|x_i-x_j|}\}}{\beta^2(k) - \alpha^2(k) \exp[-2kL_C]}, \quad (3.5)$$

onde $\alpha = [k - (k^2 + \kappa^2)^{1/2}]$ e $\beta = [k + (k^2 + \kappa^2)^{1/2}]$, com $\kappa = (8\pi\lambda_B I)^{1/2}$ o inverso do comprimento de Debye que caracteriza a concentração C de eletrólitos nos reservatórios, onde $\lambda_B = q^2/\epsilon k_B T$ é o comprimento de Bjerrum a temperatura T , e

$$\varphi_2(x_i, x_j) = \frac{4q(\epsilon_w - \epsilon_p)}{\epsilon_w L_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{K_0(k_n a) K_1(k_n a) \sin(k_n x_i) \sin(k_n x_j)}{\epsilon_w I_1(k_n a) K_0(k_n a) + \epsilon_p I_0(k_n a) K_1(k_n a)}, \quad (3.6)$$

onde I_n e K_n são as funções de Bessel modificadas de ordem n . Aqui a é o raio do canal e $k_n = n\pi/L_c$. O potencial de interação entre um íon i e um resíduo de carga fixo j é dado por

$$\varphi_{\text{out}}(x_i, \rho, x_j) = \frac{4q}{L_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n a} \frac{K_0(k_n \rho) \sin(k_n x_i) \sin(k_n x_j)}{\epsilon_w I_1(k_n a) K_0(k_n a) + \epsilon_p I_0(k_n a) K_1(k_n a)}. \quad (3.7)$$

Por fim, a barreira eletrostática devido à interação com as auto-imagens é dada por

$$U(x) = \frac{q}{2\epsilon_w} \int_0^{\infty} dk \frac{\{2\alpha^2(k)e^{-2kL_c} + \alpha(k)\beta(k)[e^{-2kx} + e^{2k(x-L_c)}]\}}{\beta^2(k) - \alpha^2(k) \exp[-2kL_c]} + \frac{2q(\epsilon_w - \epsilon_p)}{\epsilon_w L_c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{K_0(k_n a) K_1(k_n a) \sin^2(k_n x)}{\epsilon_w I_1(k_n a) K_0(k_n a) + \epsilon_p I_0(k_n a) K_1(k_n a)} + \frac{q\kappa}{2\epsilon_w}. \quad (3.8)$$

Resultados experimentais [82] indicam que os grupos carbonila parcialmente carregados e a estrutura do canal geram dois sítios ligantes dentro do canal gA em posições bem definidas, a distâncias iguais de cada uma das extremidades do canal. Inspirados pelo sistema biológico, utilizamos em nossas simulações dois resíduos de carga $-q$ inseridas na parede do canal, nas posições $x = -10.5 \text{ \AA}$ e $x = 10.5 \text{ \AA}$, de forma a simularmos os sítios ligantes do canal gA. Apesar do canal real não possuir resíduos carregados em seu interior, essa abordagem simula de forma efetiva os sítios ligantes do peptídeo, sendo comparável a um nanotubo funcionalizado com duas cargas em sua estrutura. Como resultado, o perfil de energia dentro do canal é drasticamente afetado pela presença destes resíduos, se aproximando do esperado para o canal gA [64]. É importante lembrar que a aproximação de Levin utilizada em nosso modelo computacional é fundamentalmente diferente da teoria de campo médio PNP, que não considera a correlação iônica dentro do canal. De fato, o potencial de interação entre íons e resíduos dentro de poros estreitos é muito forte, tal que as correlações são relevantes.

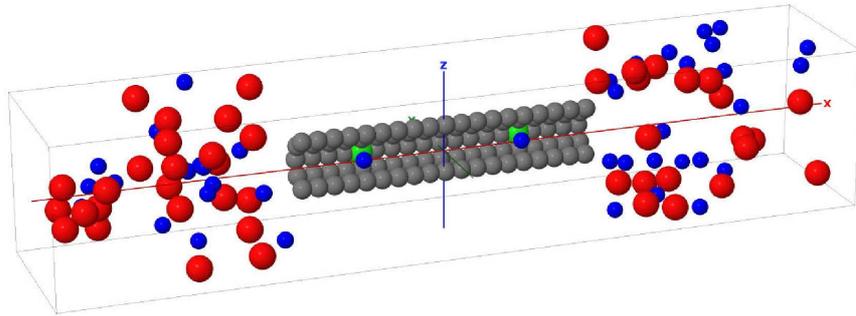


Figura 3.2: Instantâneo da caixa de simulação obtido com o pacote Jmol [83]. Os cátions são representados pelas esferas azuis, enquanto as esferas vermelhas, de diâmetro maior, são os ânions hidratados. Os resíduos inseridos no canal estão em verde.

3.1.2 Detalhes da Simulação

Os canais gA são extremamente seletivos à passagem de cátions monovalentes, sendo bloqueados para cátion divalentes, e nanotubos podem ser funcionalizados para imitar este comportamento [21, 49]. Embora o processo de passagem seja muito complicado, podemos identificar três etapas principais [64]: (1) entrada do cátion, onde os íons positivos são desidratados por grupos polares presentes nas paredes do canal; (2) movimento do cátion através do canal e (3) saída do cátion. Uma vez que em nosso modelo não consideramos explicitamente as moléculas de água, simulamos a etapa (1) usando um diâmetro “desidratado” para os cátions, $\sigma_+ = 2 \text{ \AA}$, enquanto que os íons negativos foram considerados “hidratados”, e possuem um diâmetro de $\sigma_- = 4 \text{ \AA}$. Como o nosso modelo para o canal é muito estreito, somente íons positivos serão encontrados dentro do canal. Com isto obtemos a seletividade do canal para cátions monovalentes.

Durante a etapa de MD utilizamos a dinâmica de Langevin, descrita na Sec. 2.2.3.(A), para simular o efeito do solvente no movimento de cátions e ânions, resolvendo a equação

de movimento para o íon i

$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i - m\gamma\vec{v}_i + \vec{W}_i(t), \quad (3.9)$$

onde \vec{F}_i é a força resultante sobre o átomo i devido a todos os componentes do sistema (outros íons e paredes), γ é o coeficiente de fricção e $\vec{W}_i(t)$ é uma força aleatória [152], ambas devidas ao solvente. Em nossas simulações utilizamos $\gamma^{-1} = 53$ fs para a região fora do canal, o que corresponde a uma constante de difusão $D = 3.37 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, e $\gamma_c^{-1} = \gamma^{-1}/3$ dentro do canal, ou seja, $D = 1.12 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, tal que $D = k_B T / m\gamma$. Esta diferença deve-se ao fato que, quando confinada, a viscosidade da água é menor do que no caso não-confinado. Estes valores foram escolhidos de forma a manter a temperatura do sistema fixa em 298 K e reproduzir o comportamento experimental, particularmente a saturação observada na curva corrente-concentração [57]. Além disto, consideramos que a massa de cátions e ânions é a mesma, $m = 6.5 \times 10^{-26} \text{ kg}$, que equivale a massa do K^+ . As concentrações em ambos os reservatórios foram mantidas fixas com o uso da técnica DCV-GCMD, descrita na Sec. 2.2.5. Em nossas simulações utilizamos 50 passos de GCMC a cada 500 passos de MD.

Para as interações de longo alcance nos reservatórios descritas pela Eq. (3.3), utilizamos as somas de Ewald com a implementação de Yeh e Berkowitz [180] para geometrias do tipo “slab”, como descrito na Sec. 2.3. As equações de movimento foram integradas com o algoritmo de *velocity* Verlet, com um tempo de 8.0 fs entre cada passo de MD. Os observáveis calculados em nossas simulações foram obtidos utilizando de 5 a 10 realizações independentes de $0.8 \mu\text{s}$ cada. Um gradiente de potencial eletrostático linear foi aplicado através da membrana, da extremidade direita do CV_1 para a extremidade esquerda do CV_2 , de forma a gerar o fluxo de partículas.

3.2 Resultados e Discussão

Começamos nossa discussão com o caso em que ambos os CVs possuem a mesma concentração C e a difusão iônica através do canal gA ocorre devido à presença de um gradiente

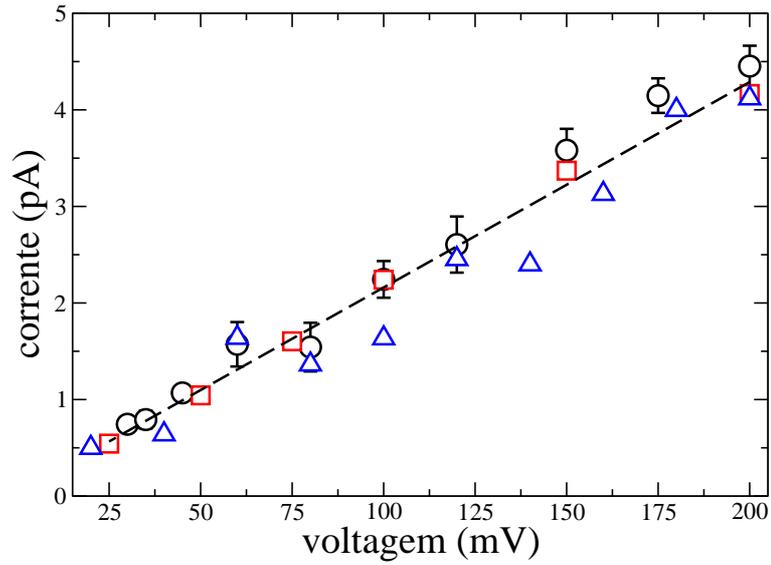


Figura 3.3: Curva corrente-voltagem para uma concentração de 0.5 M em ambos os CVs obtida com nossas simulações de DCV-GCMD (círculos abertos). Os quadrados e triângulos abertos representam os resultados experimentais e de BD, respectivamente, extraídos da Fig. 12 da Ref. [57].

de potencial eletrostático externo, obtido através da aplicação de uma voltagem no sistema. Estamos particularmente interessados nos perfis corrente-voltagem e corrente-concentração, e na comparação de nossos resultados com dados experimentais, especialmente em reproduzir a saturação observada na curva corrente-concentração. Na Fig. 3.3 mostramos a curva corrente-voltagem para uma concentração de 0.5 M em ambos os reservatórios. Como podemos ver, a esperada dependência linear (ou ôhmica) entre a corrente iônica e a voltagem aplicada é obtida, com uma boa concordância com os resultados experimentais e de simulação BD para difusão catiônica através do canal gA [57].

Em seguida analisamos o comportamento do perfil corrente-concentração para dois valores de voltagens aplicadas no sistema, 100 mV e 200 mV, conforme Fig. 3.4. Novamente, encontramos uma boa concordância com resultados experimentais e de BD [57]. Em particular, observamos a saturação na corrente iônica prevista experimentalmente. Para 200 mV e concentrações acima de 1 M, encontramos um desvio dos resultados experimentais,

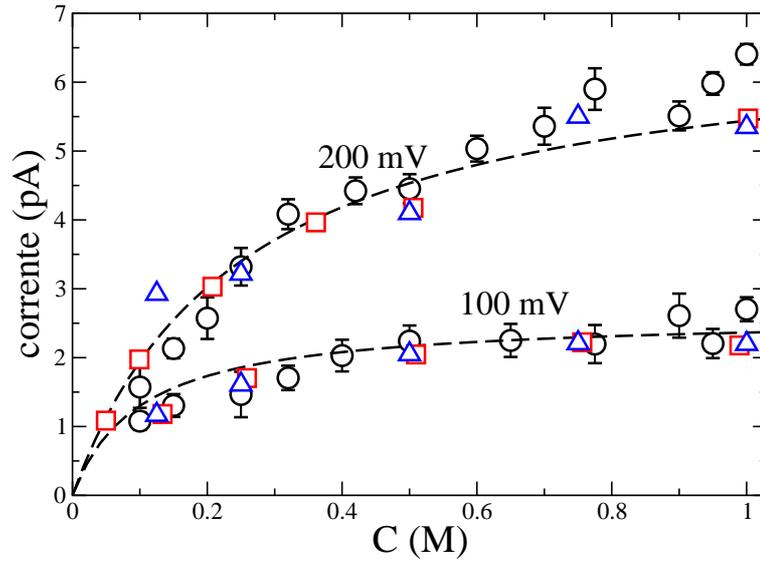


Figura 3.4: Curva corrente-concentração para voltagens de 100 mV e 200 mV obtida com nossas simulações de DCV-GCMD (círculos abertos). Os quadrados e triângulos abertos representam os resultados experimentais e de BD, respectivamente, extraídos da Fig. 12 da Ref. [57].

devido ao fato de incluirmos somente 30 termos na série infinita do potencial eletrostático dentro do canal, Eq. (3.4) a (3.8). Ao cortarmos a série infinita em somente 30 termos suavizamos a repulsão entre os íons dentro do canal, favorecendo assim o aumento do fluxo. Ao incluirmos mais termos, corrigimos este comportamento, mas aumentamos muito o custo computacional. Porém, estamos interessados em concentrações fisiológicas, da ordem de 150 mM, e vemos que nossos resultados possuem ótima concordância com o experimento para baixas concentrações.

Resultados experimentais [86, 87, 89, 188] e de simulação BD [57] propõem a existência de dois grandes picos de concentração próximo aos sítios ligantes do canal, separados por uma região praticamente sem cátions. Isto é exatamente o que observamos em nossas simulações, como mostramos na Fig. 3.5 para uma solução monovalente de 0.5 M nos dois CVs (a) para 200 mV de voltagem aplicada e (b) quando não existe campo elétrico externo.

Para entender melhor o mecanismo do movimento iônico, mostramos na Fig. 3.6 o

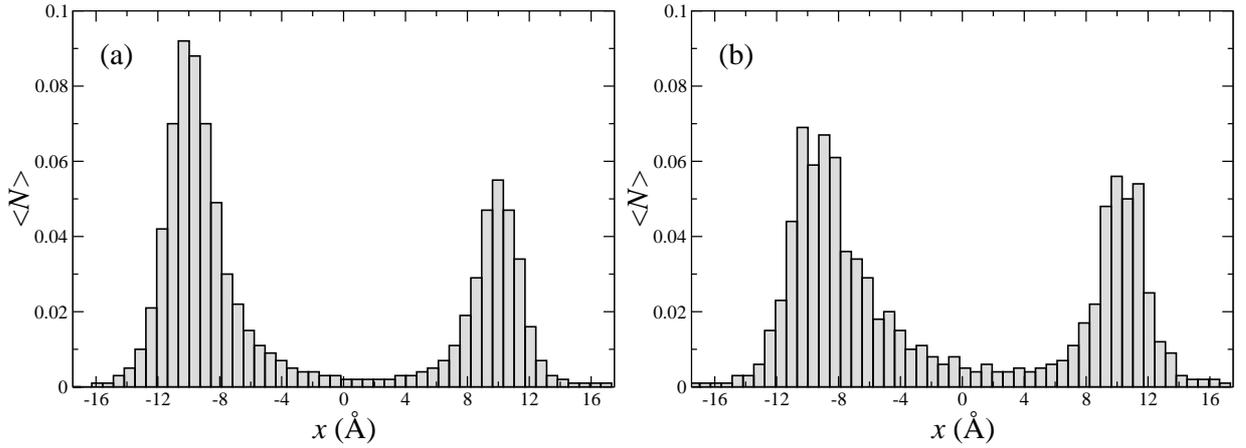


Figura 3.5: Número médio de cátions na direção do eixo de simetria do canal gA com (a) uma voltagem externa de 200 mV e (b) nenhuma voltagem aplicada. Em ambos os casos a concentração nos CVs é de 0.5 M.

potencial eletrostático dentro do canal gA, obtido através da Eq. (3.4), para o caso de não termos voltagem aplicada. Quando não existem resíduos de carga fixados, a Eq. (3.8) produz uma grande barreira eletrostática de aproximadamente $8k_B T$, o que impede a entrada dos cátions. Por outro lado, se a proteína possui resíduos de carga inseridos na superfície do canal, o cenário muda radicalmente. Como podemos ver, no caso de não termos nenhum cátion dentro do canal temos uma barreira de energia de aproximadamente $4k_B T$ separando dois poços profundos nas posições dos sítios ligantes. Assim, o primeiro cátion que entra no canal é atraído para o primeiro poço, alterando novamente o perfil do potencial. Suponhamos que um íon já esteja dentro do canal. Estamos interessados no potencial de força média (PMF) que um segundo íon sentirá a medida que se move pelo canal. Este PMF é mostrado como uma linha tracejada na Fig. 3.6. Logo após entrar no canal, a localização mais provável de um cátion será no primeiro sítio ligante. Então, quando um segundo íon entra no canal, ele sente o campo atrativo do primeiro resíduo parcialmente blindado pelo primeiro íon, tal que a profundidade do poço produzido pelo primeiro resíduo torna-se significativamente menor. Conforme o segundo íon move-se para dentro do canal, ele força

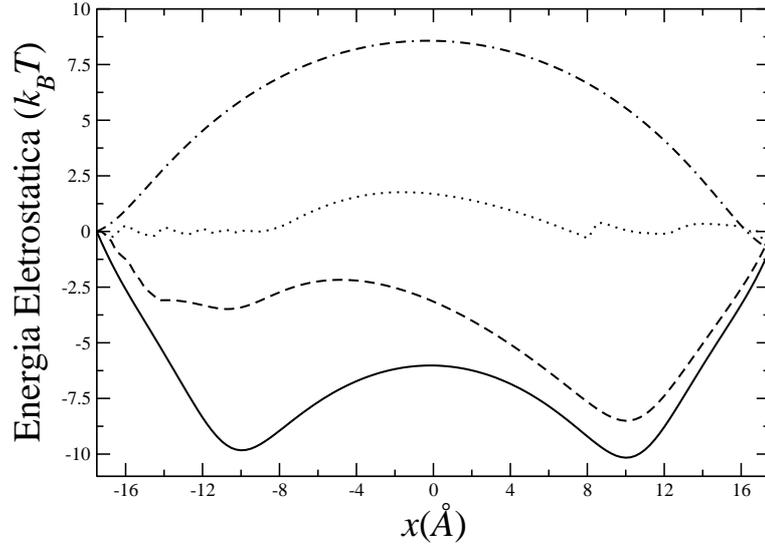


Figura 3.6: Perfil da energia potencial dentro do canal gA obtida do modelo de Levin [43]. As curvas mostram a evolução deste potencial quando o canal está vazio (linha sólida), quando existe um íon no primeiro sítio ligante (linha tracejada) ou dois cátions nos dois sítios ligantes (linha pontilhada), um em $x = -10.5 \text{ \AA}$ e outro em $x = 10.5 \text{ \AA}$, respectivamente. A linha pontilhada-tracejada representa a barreira eletrostática produzida pela Eq. (3.8). A concentração nos CVs é 0.5 M , sem voltagem aplicada.

o primeiro íon a deslocar-se até o segundo resíduo, e, eventualmente, deixar o canal. Agora, se em $t = 0$ existem dois íons dentro do canal, eles provavelmente estarão nos poços dos dois resíduos. Um terceiro cátion encontraria um perfil praticamente plano de energia, mostrado na Fig. 3.6 por uma linha pontilhada. Isto explica o rápido transporte de íons através dos canais iônicos observado experimentalmente. Nas simulações de BD [57] a saturação é imposta pela utilização de um potencial do tipo poço duplo fixo, com profundidade $8 k_B T$ e uma barreira central de $5 k_B T$. Em nosso modelo, o perfil da energia potencial eletrostática é calculada de forma auto-consistente, sem nenhum ajuste.

Na Fig. 3.7 mostramos a distribuição de tempo de passagem dos cátions através do canal para uma diferença de potencial de 100 mV e concentração nos CVs de 0.5 M . O tempo

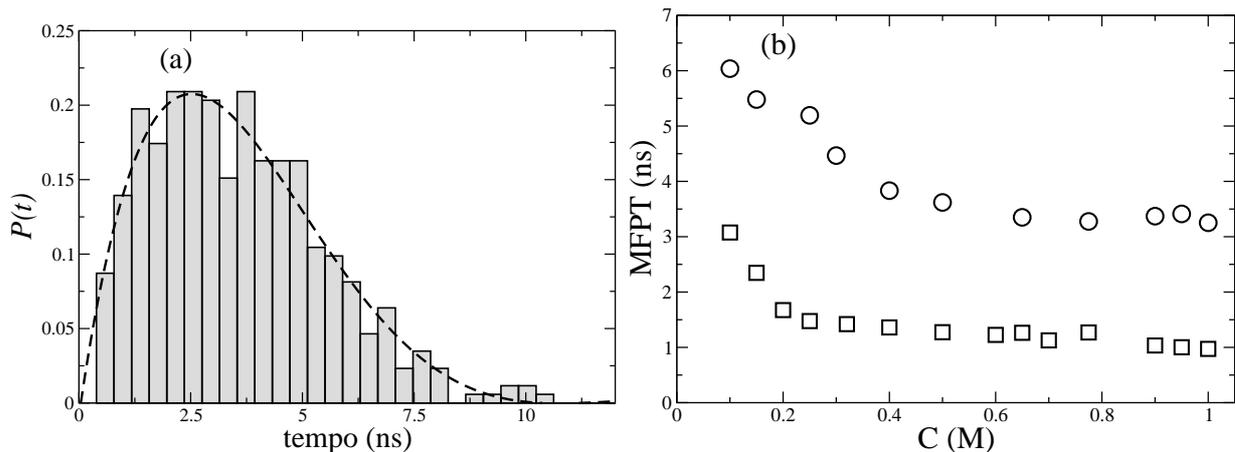


Figura 3.7: (a) Distribuição do tempo de passagem $P(t)$ para 100 mV de voltagem aplicada e concentração de 0.5 M nos CVs. (b) Tempo médio de primeira passagem como função da concentração nos CVs para voltagens de 100 mV (círculos abertos) e 200 mV (quadrados abertos).

médio de primeira passagem (MFPT) nos diz o tempo de residência de um íon durante a passagem através do canal. O comportamento do MFPT como função da voltagem aplicada e concentração nos CVs é também mostrada na Fig. 3.7. A saturação observada na Fig. 3.4 pode também ser vista nos resultados do MFPT. Podemos entender esta saturação ao considerarmos que este sistema tem dois tempos típicos: o tempo de permanência de um íon dentro do canal, dado por MFPT, e o tempo que leva para um íon entrar o canal, que chamaremos MTTE. Como vimos na análise do perfil de energia, o fluxo de íons depende do movimento coletivo destes, onde um íon empurra o outro para o próximo passo de potencial e para fora do canal. Se a concentração de eletrólitos é pequena nos reservatórios, o MTTE será grande, uma vez que a probabilidade de um íon acertar o pequeno orifício de entrada do canal é pequena. Isto leva a um MFPT também grande. Ao aumentarmos a concentração o MTTE diminui, e conseqüentemente o MFPT, pois mais íons estarão entrando no canal. A saturação irá ocorrer no limite em que o fluxo não será governado somente por estes dois tempos característicos, mas também pela energia cinética do íon que entra no canal. Consideremos que os dois sítios ligantes do canal estejam ocupados. Para um terceiro íon

entrar e alojar-se perto do primeiro resíduo ele precisa possuir energia cinética grande o suficiente na direção do fluxo para superar a repulsão que irá sentir dos íons que já estão dentro do canal. Esta competição entre a repulsão eletrostática e a energia cinética é que leva à saturação observada para sistemas com altas concentrações.

O ganho de tempo computacional torna-se claro ao verificarmos que, para realizar simulações a altas concentrações, como 1 M, o sistema é composto, em média, por 375 partículas, resultando que simulações de $0.8 \mu s$ são realizadas em aproximadamente 25 h e 30 min em processadores Intel Core 64bits i7 de 2.67GHz, e aproximadamente 14 h 15 min em processadores Intel 64bits Xeon de 2.67GHz. Simulações de modelos com todos os átomos usualmente utilizam de 6000 a 10000 partículas, resultando em um tempo computacional muito maior, que chegam a vários dias ou semanas de simulação. Este elevado custo deve-se não somente ao número maior de componentes do sistema, mas também ao número maior de grau de liberdade.

3.3 Conclusões

Neste capítulo analisamos o comportamento do fluxo de cátions em um nanotubo artificial que possui características similares ao canal biológico gramicidin A (gA), onde utilizamos dois resíduos de carga negativa para simular os sítios ligantes do gA. A nossa simulação obteve valores de corrente versus concentração e corrente versus voltagem compatíveis com valores experimentais. Além disto, fomos capazes de mostrar o mecanismo de passagem dos íons. Ainda, o baixo custo computacional do modelo permitiu que todas as simulações fossem realizadas em escalas de tempo reais e em simples computadores pessoais, sem a necessidade de clusters. Os resultados apresentados neste capítulo resultaram no artigo *Ion fluxes through nanopores and transmembrane channels*, publicado na Physical Review E em 2012 [189].

Capítulo 4

Análise da difusão e estrutura de um fluido tipo-água confinado em nanotubos

Neste capítulo analisamos o comportamento da difusão e sua relação com a estrutura de líquidos tipo-água através de um nanotubo. Utilizando um modelo *coarse-grained* para o nanotubo, mostraremos no decorrer do capítulo como mudanças nas conformações estruturais levam a distintos comportamentos no coeficiente de difusão do fluido confinado nestas estruturas. Nossos resultados são comparáveis qualitativamente aqueles obtidos em simulações para modelos explícitos de água confinados em nanotubos de carbono. Os resultados apresentados neste capítulo da tese foram resumidos na Ref. [197].

4.1 Um potencial efetivo para líquidos tipo-água

Uma das formas mais interessantes para reduzirmos o custo computacional no estudo das propriedades da água é através de potenciais efetivos de duas escalas. Tais potenciais buscam reproduzir o efeito da quebra e formação das ligações de hidrogênio. Sabemos que cada molécula de água forma ligações de hidrogênio com quatro moléculas vizinhas, formando estruturas tetraédricas com distâncias e ângulos bem definidos [39]. Tais estruturas são denominadas tetrâmeros. A baixas temperaturas ocorre a formação de uma rede cristalina, com cada molécula de água tendo exatamente quatro vizinhos, como mostrado na Fig. 4.1. Ao elevarmos a temperatura, algumas das ligações de hidrogênio do tetrâmero

se quebram, permitindo a aproximação de mais moléculas, diminuindo assim a rigidez da estrutura. A estruturação da água a partir da formação de ligações de hidrogênio bem definidas está esquematizada na Fig. 4.2. Dentre outros aspectos, este comportamento explica, por exemplo, o comportamento anômalo na densidade da água, onde o gelo (estado sólido) flutua em água líquida.

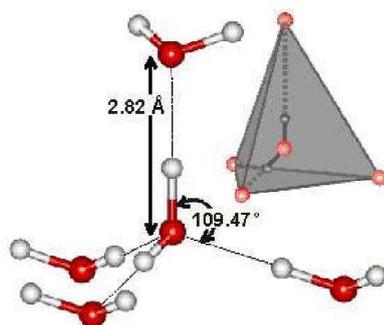


Figura 4.1: Estrutura tetraédrica típica da água. Imagem retirada da Ref. [44].

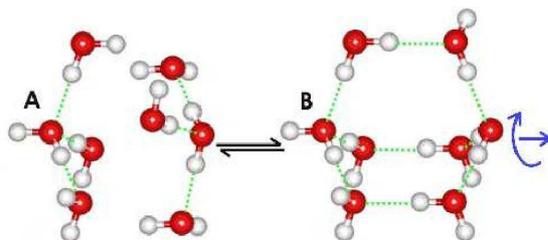


Figura 4.2: Diferentes estruturas conformacionais das moléculas de água. (A) Em altas temperaturas observamos estruturas mais densas. (B) Conforme baixamos a temperatura, as moléculas assumem estruturas bem definidas e menos densas. As ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) desempenham um papel fundamental na estabilidade destas configurações. Imagem retirada da Ref. [44].

O potencial de duas escalas tem por objetivo reproduzir as duas distâncias preferenciais para os tetrâmeros de água nas partículas do fluido. Assim, cada partícula do fluido tipo-água representa de forma *coarse-grained* um tetrâmero de água. Resultados anteriores [44, 45, 47, 46] indicam que a competição entre as duas escalas nos modelos efetivos para a água reproduzem as anomalias dinâmicas, termodinâmicas e estruturais observadas para a água.

Uma vantagem adicional do uso de potenciais efetivos é que por serem capazes de reproduzir estas propriedades físicas implica que estas propriedades também devem estar presentes em outros fluidos além da água.

Em nossas simulações utilizamos o potencial efetivo proposto por de Oliveira *et al* [44, 45]. Neste, o fluido é simulado como esferas de diâmetro σ e massa m , que interagem entre si através de um potencial de duas escalas, que surge ao somarmos uma gaussiana centrada em r_0 , de altura a e largura c , ao potencial de Lennard-Jones (LJ) 12-6 usual. Assim, podemos escrever o potencial de interação como

$$\frac{U(r_{ij})}{\varepsilon} = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + u_0 \exp \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (4.1)$$

onde ε é o parâmetro de energia típico do potencial LJ e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre duas partículas do fluido.

Manipulando os valores de r_0 , u_0 e c podemos gerar diversos tipos de interações entre as partículas do sistema, como potenciais tipo-rampa [141], ou potenciais com dois poços atrativos [190]. No nosso caso, definimos $r_0/\sigma = 0.7$, $u_0 = 5$ e $c = 1$, de forma que obtemos um potencial quase que puramente repulsivo, conforme vemos na Fig. 4.3. Neste potencial, as partículas possuem duas distâncias preferenciais características: a primeira em $r_{ij} \approx 1.2\sigma$, onde a força possui um mínimo local, e outra em $r_{ij} \approx 2\sigma$, onde a fração dos modos imaginários possui um mínimo local [191]. A região das anomalias na difusão e na densidade para este fluido é mostrada na Fig. 4.4

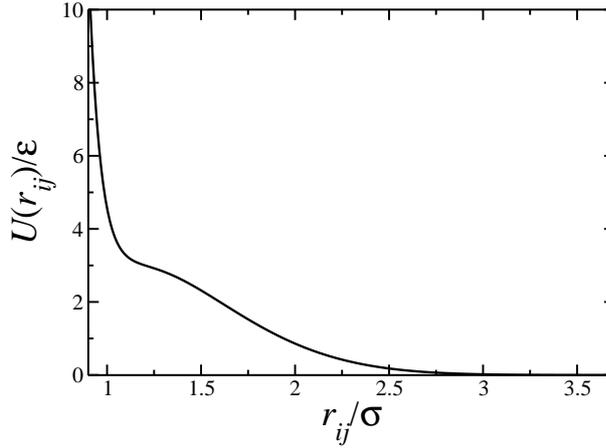


Figura 4.3: Energia de interação entre os componentes do fluido.

4.2 O sistema água-nanotubo de carbono

4.2.1 Descrição do modelo

Similarmente ao modelo para canais iônicos, a caixa de simulação para o sistema simplificado água-nanotubo possui o formato de um paralelepípedo, com o nanotubo (CNT) localizado no centro da caixa, cercado por dois reservatórios de partículas, como ilustrado na Fig. 4.5. O paralelepípedo possui dimensões L_x , L_y e L_z nas direções x , y e z , respectivamente. O modelo de nanotubo foi construído como uma folha de esferas de LJ, de diâmetro σ , dispostas em uma rede hexagonal, e enrolada para formar um canal cilíndrico de comprimento $L_c/\sigma = 20$ e raio a , que foi variado durante as simulações. A interação entre as esferas do nanotubo e o fluido é dada pelo potencial WCA, descrito na Eq. (3.1). Devido ao volume excluído na interação fluido-canal, o volume disponível para o fluido dentro do tubo é $V_{\text{NT}}/\sigma^3 = \pi(L_c/\sigma)(a/\sigma - 0.5)^2$.

Para reduzir o custo computacional, assumimos que as partículas do canal permanecem fixas durante todo o decorrer da simulação. Em torno do canal e nos extremos da caixa na direção x existem paredes confinantes, modeladas da mesma forma que as paredes descritas na Sec. 3.1.1. Porém, neste caso as paredes das extremidades estão livres para

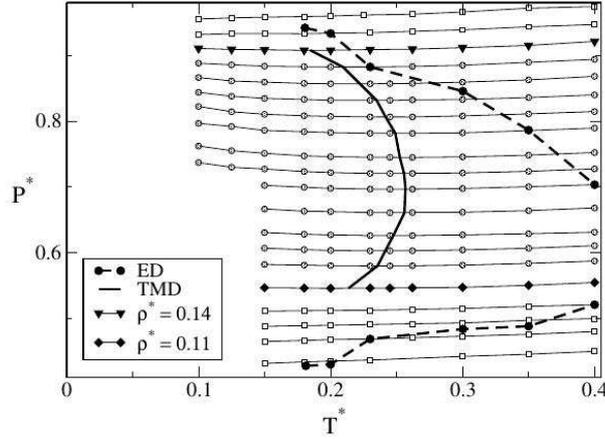


Figura 4.4: Diagrama de pressão-temperatura para o fluido descrito pela interação Eq. (4.1) com diferentes isócoras ilustradas como as linhas claras. A linha em negrito define a linha de temperatura de máxima densidade (TMD) para este sistema e as linhas tracejadas conectam os pontos onde ocorrem os extremos no coeficiente de difusão. Imagem retirada da Ref. [44].

variar sua posição em x , pois atuarão como pistões no controle da pressão e densidade dos reservatórios. A interação fluido-parede se dá novamente pela projeção do potencial WCA no eixo- x . As partículas do fluido interagem entre si através do potencial dado pela Eq. (4.1). Uma vez que esta interação se anula rapidamente definimos um raio de corte $r_c = 3.5\sigma$ para o potencial da Eq. (4.1).

4.2.2 Detalhes Computacionais

O fluido é modelado como esferas de diâmetro σ . Além disto, definimos que os átomos que formam o nanotubo possuem o mesmo tamanho das partículas do fluido, ou seja, $\sigma_C = \sigma$. O raio do canal foi variado durante as simulações, de $a/\sigma = 1.25$ até $a/\sigma = 10$. A fim de minimizar o número de partículas no sistema e otimizar o custo computacional definimos que o tamanho da caixa de simulação nas direções y e z , $L_y = L_z = L$, possui uma dependência com o raio do canal, dada por $L/2 = a + 3$. O valor inicial de L_x foi definido

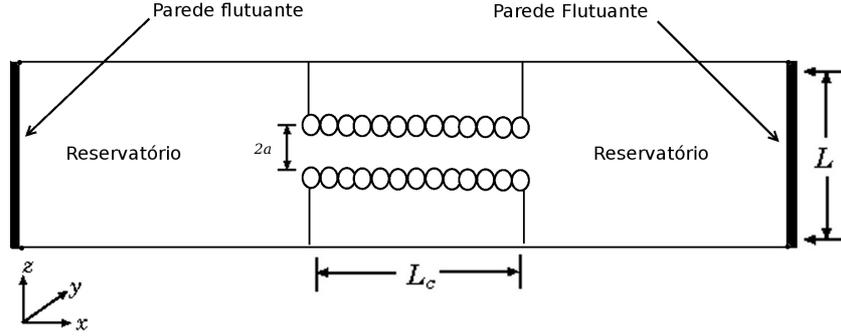


Figura 4.5: Representação esquemática da caixa de simulação com o sistema canal, reservatórios e pistões (paredes flutuantes), representados pelas linhas cheias.

como $L_x = 6L_C$, e varia à medida que o sistema equilibra, devido ao barostato. Porém, após o equilíbrio termodinâmico ser atingido, L_x apresenta apenas pequenas flutuações em torno de um valor de equilíbrio. Uma vez que o tamanho da caixa de simulação varia em função do raio do canal, e como o número de partículas dentro do canal depende fortemente do raio, nas simulações foram utilizadas de 500 ($a/\sigma = 1.25$) a 3500 ($a/\sigma = 10$) partículas de fluido.

Sabemos que grande parte dos trabalhos utilizando modelos clássicos para a água em MD realizam as simulações em temperatura de 298 K e pressão de 1 atm, que está dentro da região do diagrama pressão-temperatura onde a água possui anomalia na difusão e na densidade. Desta forma, escolhemos valores de temperatura e pressão que estão na região destas anomalias para o modelo de de Oliveira *et. al.* [44, 45], ver Fig. 4.4. Assim, fixamos a temperatura em $k_B T/\varepsilon = 0.25$ com o uso do termostato de Andersen, descrito na Sec. 2.2.3, com uma frequência de colisões de $\nu(m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2} = 20$. A pressão foi mantida constante em $p\sigma^3/\varepsilon = 0.7$ através do método de Lupowski e van Smol [160], apresentado na Sec. 2.2.4. Os pistões possuem massa $m_w = m$, largura $\sigma_w^x = \sigma$ e uma área $S_w = L_y \times L_z$. Ao integrarmos as equações de movimento para as paredes flutuantes aplicamos também o termostato de Andersen, para garantir a termalização do sistema. Para o cálculo dos observáveis físicos

foram realizadas simulações com 5×10^5 passos de MD para termalização e 5×10^6 passos para a produção dos resultados, com um intervalo de tempo $\delta t = 0.005$, em unidades de LJ. Os passos de termalização foram definidos de tal forma que o canal fosse completamente preenchido pelo fluido e que os pistões estivessem flutuando em torno das suas respectivas posições de equilíbrio ao começarmos a calcular as propriedades do sistema. Condições de contorno periódicas foram aplicadas nas direções não confinadas. Os resultados serão apresentados nas usuais unidades reduzidas de LJ, definidas como

$$a^* \equiv \frac{a}{\sigma}, \quad \rho^* \equiv \rho\sigma^3, \quad t^* \equiv t \left(\frac{\varepsilon}{m\sigma^2} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad T^* \equiv \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad (4.2)$$

para o raio do canal, densidade de partículas do fluido tipo-água, tempo e temperatura, respectivamente, e

$$p^* \equiv \frac{p\sigma^3}{\varepsilon} \quad \text{e} \quad D^* \equiv \frac{D(m/\varepsilon)^{1/2}}{\sigma} \quad (4.3)$$

para pressão e para o coeficiente de difusão. Ainda, testes foram realizados com simulações no *ensemble* NpT com sistemas grandes, tal que os efeitos de confinamento fossem praticamente nulos, para confirmar que os resultados obtidos fossem idênticos aqueles provenientes de simulações no *ensemble* NVT [44].

A difusão do sistema na direção do eixo de simetria do canal foi calculada utilizando o deslocamento quadrático médio na direção x sobre diferentes tempos iniciais,

$$\langle [x(t) - x(t_0)]^2 \rangle = \langle \Delta x(t)^2 \rangle = 2Dt^\alpha, \quad (4.4)$$

tal que o coeficiente de difusão na direção do eixo x é obtido da relação

$$D_x = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta x(t)^2 \rangle}{2t^\alpha}. \quad (4.5)$$

Dependendo da forma como Δx^2 escala com t no limite $t \rightarrow \infty$, podemos identificar diferentes mecanismos de difusão. Um expoente $\alpha = 0.5$ identifica que o sistema está em um regime do tipo *single file* [192], $\alpha = 1.0$ informa que o fluido possui uma difusão tipo Fick enquanto que $\alpha = 2.0$ refere-se a uma difusão balística [11, 16, 124, 125, 129].

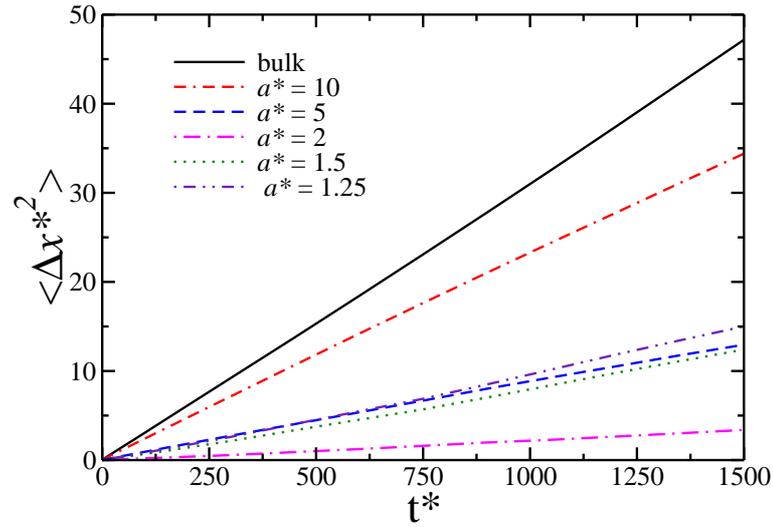


Figura 4.6: Dependência do deslocamento quadrático médio axial com o tempo, para nanotubos com raios $a^* = 1.25, 1.5, 2.0, 5.0, e 10.0$, para $T^* = 0.25$ e $p^* = 0.7$

4.3 Resultados e Discussão

Em primeiro lugar verificamos qual o regime difusivo do nosso sistema para nanotubos com diferentes raios. A Fig. 4.6 mostra a dependência do deslocamento quadrático médio axial com o tempo, para nanotubos com raios $a^* = 1.25, 1.5, 2.0, 5.0, e 10.0$, para $T^* = 0.25$ e $p^* = 0.7$. Para fluidos de LJ, confinados em canais muito estreitos, um regime do tipo *single file* é encontrado ($\alpha = 0.5$) [16, 193]. Em nosso modelo, por outro lado, observa-se uma difusão tipo Fick para todos os raios simulados ($\alpha = 1.0$). Este resultado está de acordo com o coeficiente de difusão no centro de nanotubos, observado para os modelos de água SPC/EP [16, 22], SPC [126], TIP3P [134] e TIP4P [125]. Nestes modelos, a difusão tipo Fick é interpretada como uma combinação de um regime altamente ordenado, como no modo balístico, com uma configuração unidimensional, como na difusão *single file* [11, 129]. A presença de uma estrutura altamente coordenada foi observada em sistemas de água confinada em nanotubos estreitos [124] e entre placas [194], confirmando a interpretação de Mukherjee *et al.* [129]. No nosso caso, as partículas também combinam um movimento

fortemente correlacionado com uma difusão *single file*. Como vamos ver detalhadamente a seguir, as partículas do fluido estão organizadas em camadas. O movimento dentro de cada camada é correlacionado e lento, enquanto o movimento entre as camadas é rápido. A relação entre estes dois mecanismos leva à difusão tipo Fick observada. É importante ressaltar que a maior diferença entre um fluido LJ padrão e o nosso modelo de caroço mole é a presença das duas escalas no potencial (ausente no fluido de LJ). Isto reforça nossa conjectura de que duas escalas no potencial de interação interatômico possui um papel crucial para o aparecimento de comportamentos tipo-água.

Em seguida, testamos se a difusão das partículas do fluido dentro do canal possui o comportamento esperado teoricamente pela difusão de Knudsen, Eq. (2.51) da Sec. 2.4.3. Em outras palavras, conferimos se o coeficiente de difusão é linearmente proporcional ao raio do nanotubo. A Fig. 4.7 mostra a dependência do coeficiente de difusão D com o raio do nanotubo, a , para $T^* = 0.25$ e $p^* = 0.7$ fixos. No gráfico o valor calculado dentro do canal, $D_{x,NT}$, é dividido pelo coeficiente de difusão calculado para o fluido não-confinado, $D_{x,bulk}$, de forma a obtermos uma relação direta no quanto o confinamento afeta a difusão. Vemos pela Fig. 4.7 que existe um raio crítico a_c^* , onde o comportamento de $D(a)$ muda drasticamente. Para $a^* > a_c^* = 2.0$ o coeficiente de difusão possui o comportamento esperado, conforme aumentamos a^* , uma vez que na região de raios elevados o crescimento é linear, conforme previsto pela difusão de Knudsen. Por outro lado, quando $a^* < 2.0$ observamos que D decresce ao aumentarmos a^* . Tal comportamento não pode ser explicado pela aproximação de campo médio de Knudsen. Ainda, quando $a^* = a_c^* = 2.0$ as partículas estão virtualmente imobilizadas, uma vez que $D \approx 0$.

Simulações de modelos clássicos para água, como SPC/E [22, 124] e TIP4P-EW [123, 125] também observam o mesmo comportamento, com um raio crítico a_c onde a derivada do coeficiente de difusão é nulo. Tal comportamento é capturado pelo nosso modelo, e não foi observado em simulações de fluidos de LJ confinado. Os modelos SPC/E e TIP4P-EW, quando confinados, apresentam um número de vizinhos e um número de ligações de hidrogênio diferentes de quando não confinados. Nestes modelos, a diferença na inclinação

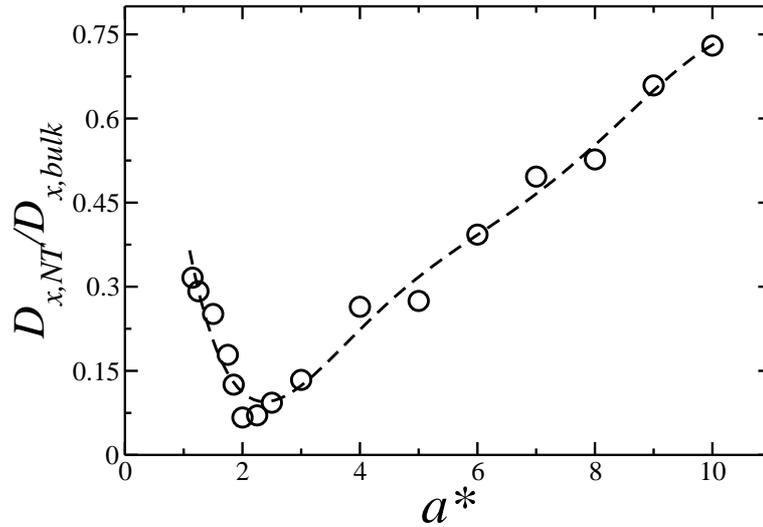


Figura 4.7: Coeficiente de difusão dentro do nanotubo, $D_{x,NT}$, em unidades do coeficiente de difusão não confinado, $D_{x,bulk}$, em função do raio do nanotubo. As barras de erro são menores que os símbolos. A linha pontilhada é um guia para o olho.

da função $D(a)$, isto é, positiva para $a > a_c$ e negativa para $a < a_c$, é atribuída à competição entre dois efeitos: o confinamento e propriedades da superfície nanométrica. Para o caso $a > a_c$, D diminui conforme reduzimos a devido ao confinamento. Isto não é difícil de imaginarmos, uma vez que diminuindo a as partículas de água possuem menos espaço para moverem-se [22, 123, 124, 125]. Confinando ainda mais o fluido, efeitos relativos à superfície do meio confinante se tornam mais importantes. No caso da água, ligações de hidrogênio com a superfície são rompidas e as moléculas ganham mobilidade. Isto explica o motivo pelo qual D aumenta quando diminuimos a abaixo de a_c [22, 123, 124, 125]. Portanto, o comportamento de D para água pode ser explicado pela minimização da energia. Moléculas de água terão um ganho na entropia rotacional quando entram em um nanotubo estreito [195, 196]. Este ganho na entropia compensa a perda na entalpia devido à redução no número de ligações de hidrogênio [107, 124]. Curiosamente, nosso sistema possui o mesmo comportamento, mesmo não possuindo ligações de hidrogênio explícitas, apesar dos

principais efeitos destas estarem incorporadas no modelo. Assim, o fluido não está sujeito à competição entre o número de ligações e o confinamento. Portanto, qual seria o mecanismo responsável pelo comportamento não-monotônico da curva $D(a)$ mostrada na Fig. 4.7?

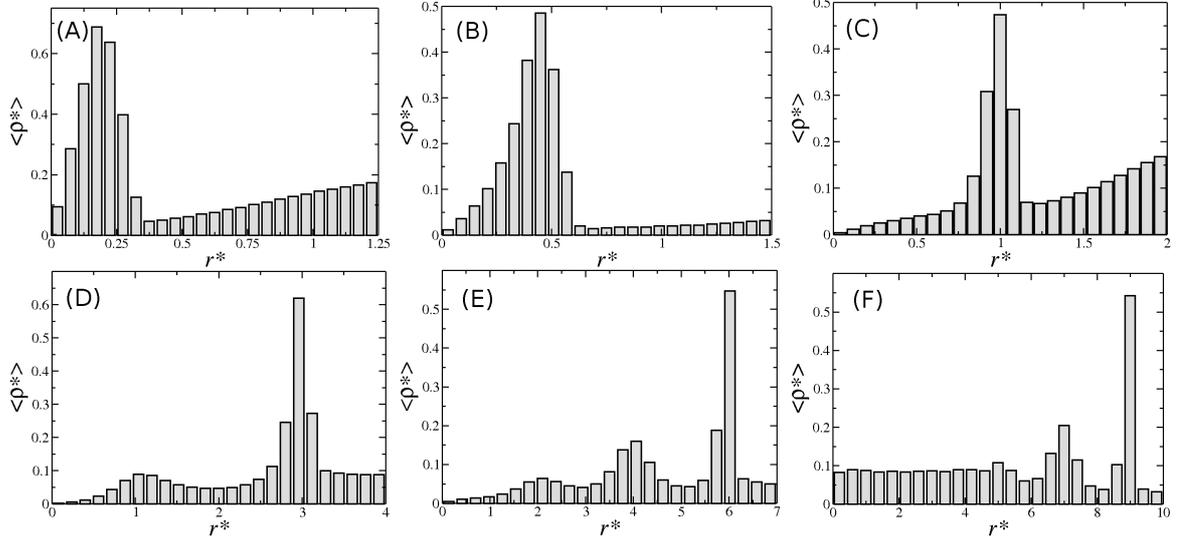


Figura 4.8: Perfis de densidade na direção radial para nanotubos com diferentes valores de raio: (A) $a^* = 1.25$, (B) $a^* = 1.5$ (C) $a^* = 2.0$, (D) $a^* = 4.0$, (E) $a^* = 7.0$ e (F) $a^* = 10.0$.

O comportamento do coeficiente de difusão pode ser compreendido através de duas formas complementares. Primeiro, examinando o perfil de densidade dentro do nanotubo. A distribuição de densidade é calculada em coordenadas cilíndricas, $r^2 = y^2 + z^2$, onde $r = 0$ é o centro do canal. A Fig. 4.8 exibe o perfil de densidade radial para nanotubos com raios $a^* = 1.25, 1.5, 2.0, 4.0, 7.0$, e 10.0 . Em todos os casos analisados observamos a formação de camadas, ou cascas. A formação de camadas de moléculas foi também observada em simulações dos modelos SPC/E e TIP4P-EW de água confinados em nanotubos [22, 23, 127, 129]. Nestes casos, a presença de camadas é atribuída aos efeitos da superfície confinante e das ligações de hidrogênio. No nosso modelo a presença de camadas de partículas surge como resultado da competição entre as interações partícula-partícula e partícula-nanotubo. O potencial efetivo utilizado, Eq. (4.1) e Fig. 4.3, faz com que as partículas fiquem a

uma distância da ordem de $r_{pp}^* = 2.0$, enquanto que as paredes hidrofóbicas do nanotubo empurram as partículas do fluidos para uma distância de pelo menos $r_{pw}^* = 2^{1/6}$. Isto faz com que o sistema desenvolva, para $a^* = 1.25, 1.5, 2.0, 4.0, \text{ e } 7.0$, um número de camadas igual a 1, 1, 2, 4 and 6, respectivamente. Para raios muito grandes, $a^* \geq 10$, uma distribuição típica de líquidos não estruturados aparece. Quando $a^* > 2.0$ o sistema forma camadas a uma dada distância de forma a minimizar a energia potencial. Isto nos informa que para diâmetros maiores a contribuição entálpica para a energia livre domina sobre a contribuição entrópica. Para $a^* < 2.0$ existe somente uma camada de partículas organizadas em uma linha, ou um *single file* de partículas. Como a interação fluido-parede é puramente repulsiva, as partículas avançam sobre a região repulsiva da parede, movendo-se “livremente” na direção axial, aumentando a entropia e a mobilidade. Quando $a^* < 2.0$ podemos afirmar que a contribuição entrópica domina sobre a contribuição entálpica.

O decaimento observado no coeficiente de difusão na região de raios $a^* > a_c^* = 2.0$ é associado com a formação de camadas e, particularmente, com a correlação entre partículas em diferentes camadas que tentam se mover modificando a distância entre as camadas. Em $a^* = a_c^* = 2.0$ o coeficiente de difusão atinge um mínimo e o sistema assume uma configuração quase-cristalina, conforme mostrado na Fig. 4.9(B). Portanto, o confinamento leva o fluido a um estado tipo-sólido, mesmo a temperaturas e pressões longe da fase de estado sólido [11, 22, 23, 127, 132].

Para averiguar o que acontece com o fluido quando o raio do nanotubo é pequeno, produzimos instantâneos do sistema para $a^* = 2.0$ e $a^* = 1.5$, que são mostrados na Fig. 4.10. Para $a^* = 2.0$ as partículas formam uma camada cilíndrica, enquanto que para $a^* = 1.5$ observamos uma estrutura do tipo *single file*. As correlações que imobilizam as partículas na estrutura cilíndrica desaparecem na estrutura *single file*, e as partículas podem difundir mais rapidamente para $a^* < 2.0$, movendo-se da escala mais próxima do potencial, $r_{ij}^* \simeq 1.0$, para a segunda escala, em $r_{ij}^* \simeq 2.0$.

Além da formação de camadas na direção radial, o fluido também muda sua estrutura na direção axial, como mostrado na Fig. 4.9. Ainda, a Fig. 4.11 mostra a dependência da den-

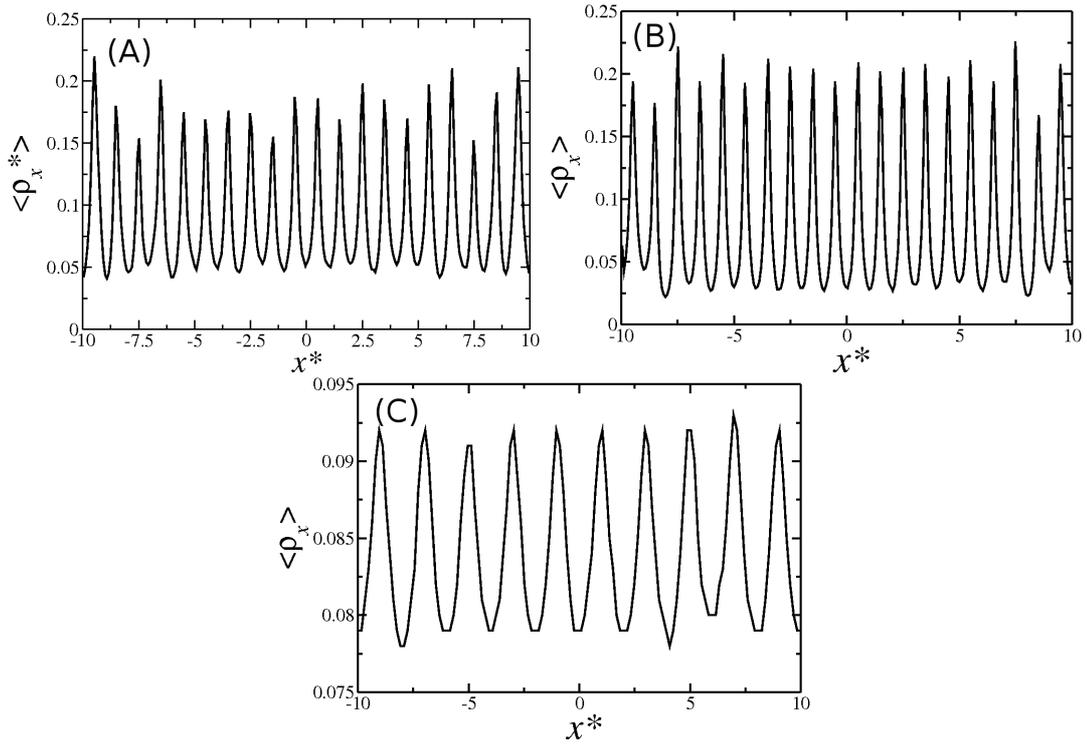


Figura 4.9: Perfil de densidade axial para nanotubos com raios (A) $a^* = 1.5$, (B) $a^* = 2.0$ e (C) $a^* = 7.0$.

sidade total dentro do nanotubo, ρ_{CNT} , com o raio. A densidade é mostrada em unidades da densidade dos reservatórios, ρ_{bulk} . Para $a^* < 4.0$ a densidade do sistema confinado aumenta conforme diminuimos o raio. Este resultado é qualitativamente igual ao observado em simulações do modelo SPC/E de água em um sistema nanotubo-reservatório [5]. Isto pode ser explicado pela mudança na distância axial entre as partículas. Na Fig. 4.9 vemos que para $a^* = 1.5$ as camadas localizam-se a distância axial preferencial $x^* = 1.0$, enquanto que para raios maiores, e em condições de não-confinamento, a distância axial preferencial é $x^* \approx 2.0$,

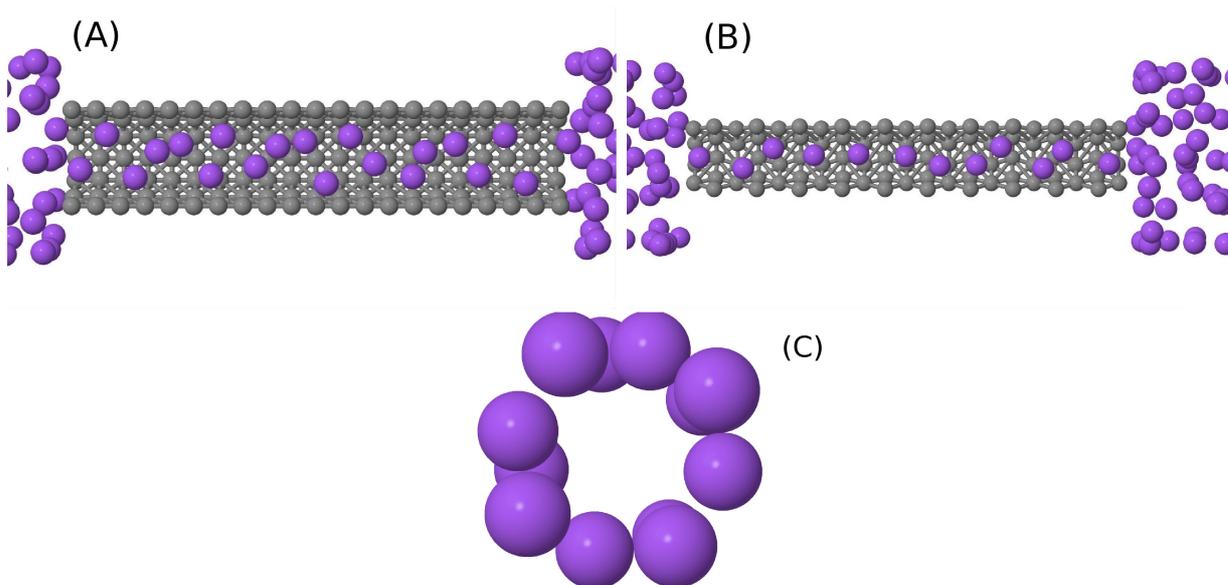


Figura 4.10: Instantâneos do sistema pra (A) $a^* = 2.0$ e (B) $a^* = 1.5$. Em (C) mostramos a estrutura cilíndrica observada.

4.4 Conclusões

Neste trabalho exploramos a conexão entre confinamento, interação com a superfície confinante e a presença de duas escalas na difusão de um fluido em nanotubos estreitos. Mostramos que o fluido tipo-água apresenta um aumento no coeficiente de difusão para nanotubos com raios pequenos, de forma similar ao observado em simulações atomísticas de água. Ainda, descobrimos que a densidade, abaixo de um certo raio para o nanotubo, é maior que a densidade nos reservatórios. Tais resultados foram explicados com base na competição entre as duas escalas, e na competição entre as interações fluido-parede e fluido-fluido. A pesquisa apresentada neste capítulo foi publicada em um artigo intitulado *Diffusion Enhancement in Core-softened fluid confined in nanotubes* no Journal of Chemical Physics em 2012 [197].

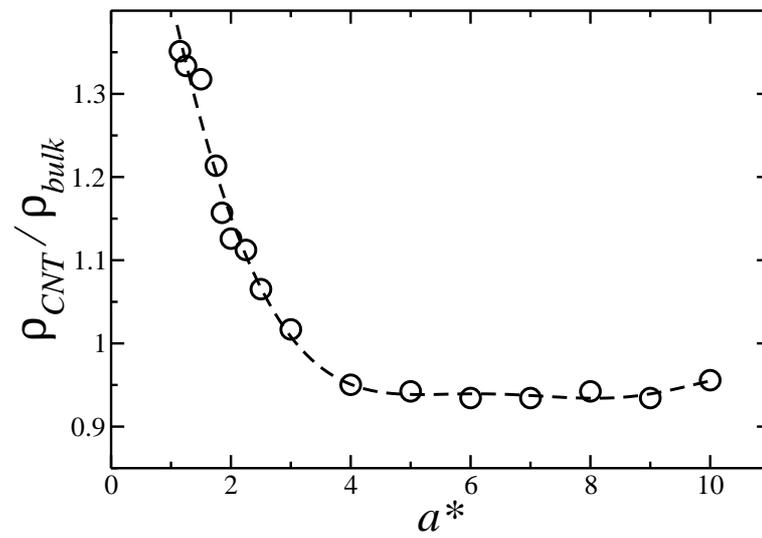


Figura 4.11: Densidade total dentro do nanotubo, em unidades da densidade dos reservatórios, como função do raio do nanotubo, para $T^* = 0.25$ e $p^* = 0.7$.

Capítulo 5

Conexão entre estrutura e fator de aumento de fluxo para fluidos tipo-água confinados em nanotubos

Neste capítulo discutiremos nossos estudos sobre a relação entre o aumento de fluxo anômalo observado em água confinada e a estrutura dos fluidos confinados. Testamos esta hipótese realizando simulações DCV-GMD para estudar o fator de aumento do fluxo em dois tipos de fluidos tipo-água estudados: um puramente repulsivo, apresentado no capítulo 4, e outro atrativo, com três distintas profundidades para o poço atrativo [47]. Primeiramente, verificamos se este fluido é capaz de capturar a transição de transporte contínuo para sub-contínuo, observada para água através da análise do fator de aumento de fluxo. Em seguida, mostramos como a formação de camadas e as diferentes estruturas observadas dentro do nanotubo afetam o fluxo. Ainda, discutimos a mudança de comportamento observada para fluidos tipo-água com e sem poço atrativo. Os resultados apresentados neste capítulo da tese foram resumidos na Ref. [200].

5.1 O fluido tipo-água atrativo e os detalhes computacionais

Utilizamos em nossas simulações quatro potenciais de interação distintos: um puramente repulsivo e três com poço atrativo. Como nos capítulos anteriores, o fluido foi modelado como uma coleção de partículas esféricas com diâmetro σ e massa m . A interação entre

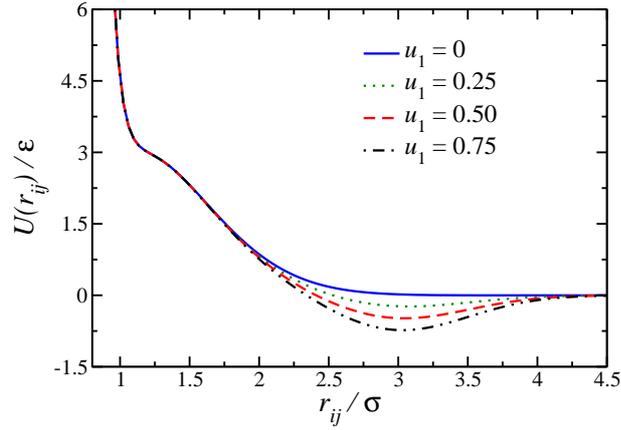


Figura 5.1: *Potencial de interação entre duas partículas do fluido tipo-água em função da separação para diferentes profundidades do poço atrativo u_1 .*

estas é descrita pela equação [47]

$$\frac{U(r_{ij})}{\varepsilon} = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + u_0 \exp \left[-\frac{1}{c_0^2} \left(\frac{r_{ij} - r_0}{\sigma} \right)^2 \right] - u_1 \exp \left[-\frac{1}{c_1^2} \left(\frac{r_{ij} - r_1}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (5.1)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre duas partículas do fluido i e j . A equação possui três termos, sendo os dois primeiros iguais aos descritos na seção 4.1, com a adição de uma segunda gaussiana centrada em r_1/σ , com profundidade $u_1\varepsilon$ e largura $c_1\sigma$, responsável pela parte atrativa do potencial. Como nos casos anteriores, definimos $u_0 = 5.0$, $c_0 = 1.0$ e $r_0 = 0.7$, que corresponde ao potencial descrito na seção 4.1 e ilustrado pela linha sólida na Fig. 5.1. Para incluir uma atração no potencial definimos os parâmetros $c_1 = 0.5$, $r_1 = 3.0$ e variamos a profundidade do poço utilizando $u_1 = 0.25, 0.5$ ou 0.75 . A forma resultante do potencial para todos os casos é mostrada na Fig. 5.1. Todos estes potenciais de interação apresentam as anomalias termodinâmicas, dinâmicas e estruturais observadas na água [198, 199], mas em regiões diferentes do diagrama de fases pressão-temperatura [44, 45, 47].

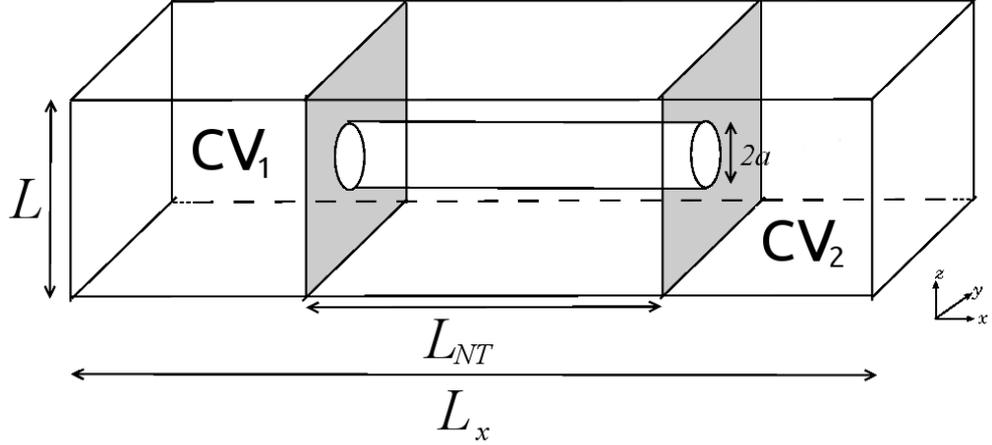


Figura 5.2: Descrição esquemática da caixa de simulação composta por dois reservatórios, CV_1 e CV_2 , ligados por um nanotubo de raio a e comprimento L_{NT} .

Utilizamos um sistema de reservatórios-nanotubo similar aos anteriores para analisar o comportamento do fluxo de partículas de um reservatório de alta densidade para outro com baixa densidade. A caixa de simulação é um paralelepípedo de dimensões $L_x \times L \times L$ nas direções x , y e z , respectivamente, e é ilustrada na Fig. 5.2. A caixa possui comprimento $L_x = 50\sigma$ na direção x , enquanto que nas outras direções definimos $L = 10\sigma$ para nanotubos com raio $a < 4\sigma$ e $L = 2a + 2\sigma$ para os outros casos. A estrutura do tubo foi construída como uma folha de partículas LJ com diâmetro $\sigma_{NT} = \sigma$. Os átomos do nanotubo interage com as partículas tipo-água através do potencial WCA,

$$U^{WCA}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_c), & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (5.2)$$

cujas propriedades já foram discutidas anteriormente. Da mesma forma que nos casos anteriores, paredes repulsivas colocadas em torno do nanotubo forçam o fluxo através do nanotubo, como representado pelos planos cinzas na Fig. 5.2. Empregamos o método DCV-GCMD [80, 81, 189] para gerar um fluxo estacionário de partículas do CV_1 , com alta densidade de fluido, para o CV_2 , a baixa densidade. Utilizamos uma razão de 150 passos

de GCMC a cada 500 passos de MD.

A temperatura do sistema foi fixada em $k_B T/\varepsilon = 1.0$ através do uso do banho térmico de Nosé-Hoover, com um parâmetro de acoplamento $Q = 2$. A esta temperatura o sistema não confinado dos quatro fluidos utilizados neste estudo estão longe da região de anomalia. Condições de contorno periódicas foram utilizadas nas três direções. Novamente, assumimos que os átomos que formam o nanotubo são estáticos. Um intervalo de tempo $\delta t = 0.005$, em unidades de LJ, foi utilizado.

A interação fluido-fluido, Eq. (5.1), tem um raio de corte $r_{\text{cut}}/\sigma = 4.5$ para todos os casos. O raio do nanotubo foi variado de $a/\sigma = 1.4$ até $a/\sigma = 7.0$, com o mesmo comprimento $L_{NT}/\sigma = 15$. As densidades iniciais nos reservatórios da esquerda e da direita do tubo foram fixadas em $\rho_1\sigma^3 = 0.1$ e $\rho_2\sigma^3 = 0.01$, respectivamente, com o uso de uma simulação padrão de GCMC em cada reservatório, com uma duração de 5×10^5 passos. A velocidade inicial de cada partícula foi obtida de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann na temperatura desejada. Após a criação do sistema inicial, realizamos 5×10^5 passos de DCV-GCMD de forma a obtermos um fluxo estacionário de partículas entre os dois reservatórios. Este estado estacionário é o ponto inicial para a etapa de produção dos nossos resultados, com duração de 5×10^7 passos de DCV-GCMD. Dez simulações independentes foram realizadas para obter as propriedades do fluido dentro do nanotubo.

5.1.1 O fator de aumento de fluxo

O fator de aumento de fluxo ε é definido como a razão entre a condutividade hidráulica de um fluido, obtida através de simulação ou experimento, e a condutividade hidráulica prevista por modelos contínuos clássicos, como a equação de Hagen-Poiseuille (HP), apresentada na Sec. 2.4.2. Novamente, empregaremos um modelo efetivo para fluidos tipo-água. É de nosso interesse verificar se estes fluidos apresentam a transição de fluxo contínuo para sub-contínuo observada experimentalmente para água, e a partir disto discutir o que gera esta transição.

Trabalhos computacionais recentes [17, 121, 122] e experimentos [5] sugerem que quando

o fator de aumento de fluxo não possui um comportamento monotônico, a medida que variamos o raio do nanotubo, e se existe uma região de descontinuidade na função, o sistema possui uma transição de transporte contínuo para sub-contínuo. Com esta informação podemos verificar quando o fluxo de um dado fluido é descrito pelas teorias contínuas, como a equação HP, e quando o fluxo possui um aumento em relação ao esperado.

De acordo com a equação HP, a velocidade média do fluxo de um fluido newtoniano dentro de um cilindro de raio a é dado pela Eq. (2.48), que reescreveremos como

$$\langle v_x \rangle = \gamma_{HP} \frac{\Delta p}{L_{NT}}, \quad (5.3)$$

onde Δp é o gradiente de pressão e γ_{HP} é condutividade hidráulica [17], definida como

$$\gamma_{HP} = \frac{a^2}{8\eta}, \quad (5.4)$$

para uma dada viscosidade η . Podemos expressar os resultados obtidos através das simulações de forma similar à Eq. (5.4) usando

$$\langle v_x \rangle = \gamma_{MD} \frac{\Delta p}{L_{NT}}, \quad (5.5)$$

onde γ_{MD} é condutividade hidráulica obtida pelos resultados de DCV-GCMD. Para tanto, calculamos a pressão em cada um dos reservatórios, utilizando o teorema do Virial [40], e obtemos a velocidade média das partículas através do cálculo do tempo médio de passagem pelo nanotubo. O fator de aumento de fluxo E é então definido como

$$E = \frac{\gamma_{MD}}{\gamma_{HP}}. \quad (5.6)$$

Para calcular γ_{HP} realizamos simulações no ensemble NVT , obtendo o coeficiente de difusão axial D_x utilizando a relação de Green-Kubo,

$$D_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_0^\infty \langle v_{x,i}(t) \cdot v_{x,i}(0) \rangle dt, \quad (5.7)$$

onde N é o número total de partículas e $v_{x,i}(t)$ a velocidade axial da partícula i no tempo t . A quantidade entre *brackets* representa a função de autocorrelação. A viscosidade aparente

do sistema é então obtida com o uso da equação de Einstein,

$$\eta = \frac{k_B T}{3\pi\sigma D_x}, \quad (5.8)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

5.2 Resultados e Discussão

Visto que comportamentos distintos foram observados, os resultados foram divididos em dois grupos. Primeiramente, vamos discutir o caso para potenciais com cauda atrativa, ou seja, com $u_1 > 0$, e em seguida vamos apresentar nossos resultados para o caso $u_1 = 0$.

5.2.1 Caso A: Fluidos tipo-água com poço atrativo

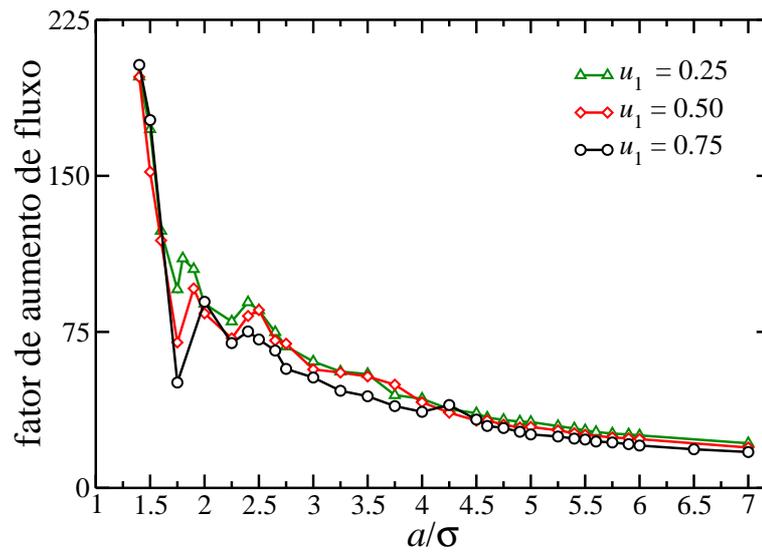


Figura 5.3: O fator de aumento de fluxo E em função do raio do nanotubo para fluidos tipo-água com poço atrativo de profundidade u_1 .

Na Fig. 5.3 mostramos a dependência do fator de aumento de fluxo com o raio do nanotubo para os casos atrativos, com $u_1 = 0.25, 0.5$ and 0.75 . Para nanotubos com

raios maiores que $a/\sigma = 4.5$, o fator de aumento de fluxo E aumenta monotonicamente conforme diminuimos a , para todas as profundidades do poço, conforme vemos em Fig. 5.3. Isto indica que nesta região uma descrição contínua do sistema é válida [122] e no sistema de raios muito grandes o fator de aumento satura. Para nanotubos com raios na região $2.5 < a/\sigma < 4.0$ a curva apresenta oscilações, que são mais fortes para os casos com menor u_1 . Para um nanotubo com raios menores que $a/\sigma = 2.5$ a curva possui oscilações mais intensas, seguidas de um acentuado aumento. Tais flutuações estão diretamente ligadas a mudanças estruturais no fluido, de um sistema desordenado, para um líquido ordenado, passando por um estado tipo-sólido – que apresenta uma estrutura bem definida e baixa mobilidade – uma nova fase desordenada e finalmente uma estrutura do tipo *single file* para raios pequenos. Tais mudanças conformacionais serão mostradas no decorrer do capítulo.

Nossos resultados exibem oscilações similares às aquelas observadas para o modelo TIP5P de água confinada em nanotubos de carbono [121, 122], água SPC/E confinada em nanotubos de carboneto de silício [17] e em experimentos de água em nanotubos de carbono [5]. No entanto, enquanto que para estas simulações e experimentos somente um mínimo foi observado para raios pequenos, em nosso modelo de fluido tipo-água com poço atrativo encontramos dois mínimos bem definidos, em $a/\sigma = 1.75$ e $a/\sigma = 2.25$. Esta diferença pode ocorrer porque em nosso modelo podemos definir qualquer valor para o raio do nanotubo, enquanto que em modelos computacionais com todos os átomos e em experimentos fatores como a quiralidade influenciam no tamanho do nanotubo, dificultando a construção destes com certos valores de raio [52].

De forma a identificar o que pode ser modificado em nosso potencial para obter um fator de aumento maior analisamos a profundidade do poço atrativo u_1 . Como vemos na Fig. 5.3, conforme a profundidade do poço diminui o fator de aumento cresce. Isto ocorre porque torna-se mais fácil para as partículas moverem-se de uma escala para a outra quando u_1 não é muito profundo, levando a um ator de aumento de fluxo maior para raios menores. Como mostraremos na seção 5.2.2, no limite $u_1 = 0$ estas oscilações para raios menores desaparecem. Para a maior profundidade, $u_1 = 0.75$, embora não observamos oscilações

na região $2.5 \leq a/\sigma \leq 4.0$, como ilustrado na Fig. 5.3, as flutuações da curva na região $1.75 \leq a/\sigma \leq 2.25$ são maiores do que para os outros valores de u_1 .

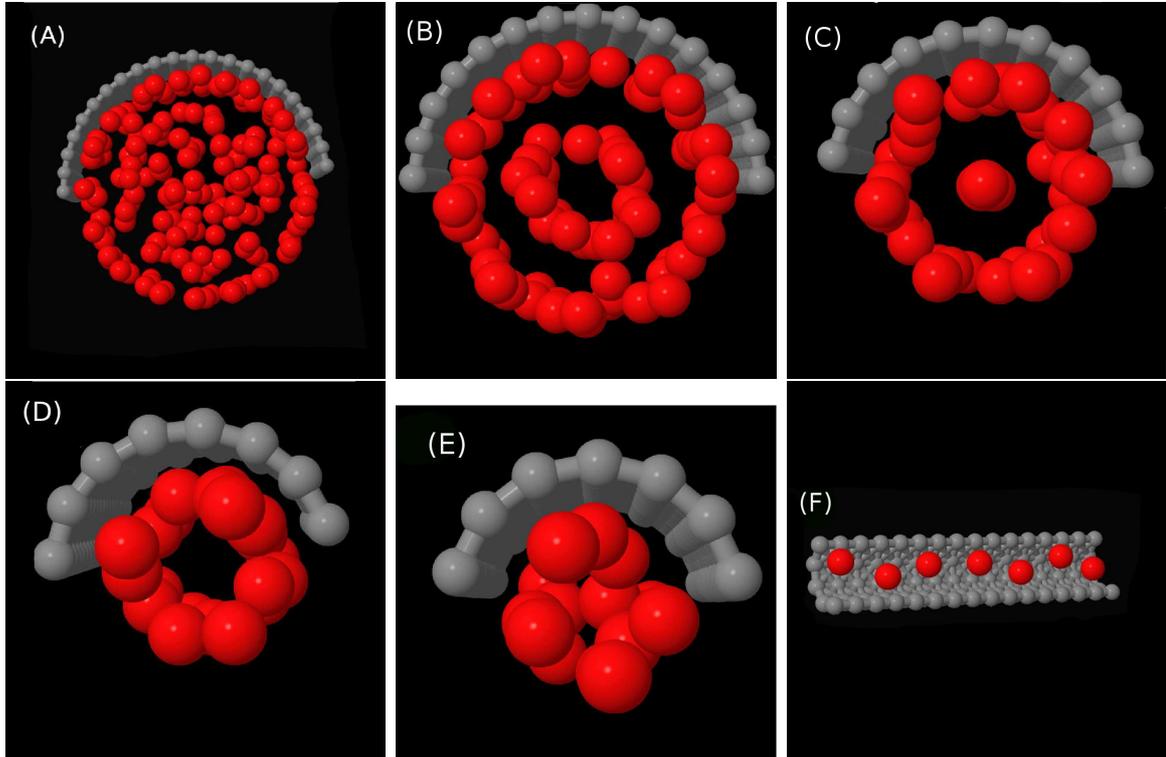


Figura 5.4: Instantâneos do sistema mostram a mudança na estrutura do fluido conforme diminuimos o raio no nanotubo: (A) $a/\sigma = 7.0$, (B) 4.5, (C) 3.5, (D) 2.5, (E) 2.25 e (F) 1.5. Para melhor visualização somente as partículas do fluido dentro do nanotubo (esferas vermelhas) e metade do nanotubo (cinza) são mostrados. Os resultados aqui exibidos são para o caso $u_1 = 0.5$, pois o comportamento para os outros casos com poço atrativos são similares. As imagens foram obtidas com o auxílio do pacote Jmol [83].

Analisamos a estrutura do fluido dentro do nanotubo em busca de compreender a origem das flutuações observadas no fator de aumento de fluxo, Fig. 5.3. A relação entre a estrutura e o fluxo neste modelo de fluido tipo-água confinado fica clara quando observamos as diferentes estruturas em camadas que as partículas assumem, como aquelas mostradas na

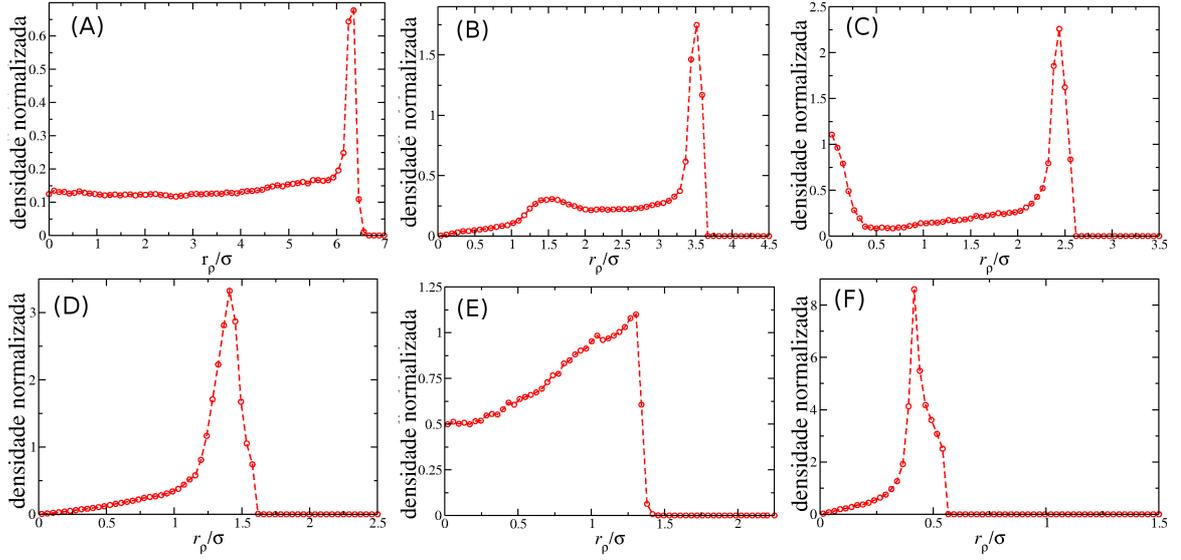


Figura 5.5: Perfil de densidade de partículas do fluido na direção radial r_ρ dentro do nanotubo para diferentes raios: (A) $a/\sigma = 7.0$, (B) 4.5, (C) 3.5, (D) 2.5, (E) 2.25 e (F) 1.5. Os resultados aqui exibidos são para o caso $u_1 = 0.5$, pois o comportamento para os outros casos com poço atrativos são similares.

Fig. 5.4, com os respectivos perfis de densidade radial exibidos na Fig. 5.5. Para obter uma melhor comparação entre os histogramas de diferentes raios estes foram normalizados, ou seja,

$$\int \rho(r_\rho) dr_\rho = 1, \quad (5.9)$$

onde $r_\rho = (y^2 + z^2)^{1/2}$ é a distância Euclidiana do eixo x em coordenadas cilíndricas. Para nanotubos com raios grandes, como $a/\sigma = 7.0$, forma-se uma casca de partículas em contato com as paredes do nanotubo, enquanto que no centro o comporta-se como um fluido desordenado, como mostrado nas Fig. 5.4(A) e Fig. 5.5(A). Portanto, temos, neste limite, dois comportamentos: um estruturado e bem definido próximo às paredes e um desestruturado no centro do nanotubo. Quando reduzimos o raio, as paredes comprimem o fluido e, como consequência, este torna-se mais estruturado. Quando o raio é $a/\sigma = 4.5$, o fluido apresenta uma estrutura bem definida, com duas camadas concêntricas: uma

primeira próxima à parede e outra em torno do eixo x , como mostrado nas Fig. 5.4(B) e Fig. 5.5(B). Esta formação de camadas dá origem às pequenas oscilações observadas na curva do fator de aumento de fluxo, que tornam-se mais fortes conforme diminuimos o valor de u_1 . Ainda, quando as camadas se formam as teorias contínuas falham em descrever de forma apropriada o sistema, uma vez que os detalhes da estrutura do meio confinante e do fluido atuam de maneira decisiva na determinação das propriedades físicas do sistema. Portanto, a estruturação em camadas leva à transição do regime contínuo para não-contínuo. Conforme diminuimos ainda mais o raio novas estruturas se formam. Para $a/\sigma = 3.5$, como mostrado nas Figs. 5.4(C) e 5.5(C), a camada central torna-se uma linha, que desaparece completamente para $a/\sigma = 2.5$, conforme as Figs. 5.4(D) e 5.5(D). Para raios ainda menores não existe mais espaço disponível para as partículas ficarem a uma distância favorável energeticamente. Em outras palavras, elas não conseguem mais ficar a uma distância igual à segunda escala do potencial atrativo. Consequentemente, a estrutura se desfaz e o sistema volta a ter características de um fluido não estruturado, como mostramos nas Figs. 5.4(E) e 5.5(E) para o caso $a/\sigma = 2.25$. Esta transição leva o fator de aumento de fluxo ao primeiro mínimo para raios pequenos. Apertando ainda mais o nanotubo o fluido assume a estrutura de uma linha, ou um *single-file*, como mostramos nas Figs. 5.4(F) e 5.5(F). Nesta nova conformação o fluido ganha velocidade, de forma similar ao que foi discutido detalhadamente para a constante de difusão D no capítulo 4, levando a um rápido aumento em E .

A formação das camadas é resultado da competição entre a interação fluido-fluido, Eq.(5.1), e a repulsão nanotubo-fluido, Eq. (5.2). Para raios $a/\sigma > 2.25$ o sistema minimiza a energia livre com a formação de camadas, pois para raios grandes, a contribuição entálpica para a energia livre é maior que efeitos entrópicos [197]. Para $a/\sigma < 1.75$ existe somente uma linha de partículas e, devido ao caráter repulsivo da interação nanotubo-fluido, as partículas movem-se livremente no sentido do fluxo. Isto aumenta a entropia, que se torna dominante. A atração entre as partículas do fluido leva o sistema para uma região onde a competição entre a entalpia e a entropia é mais forte, $1.75 \leq a/\sigma \leq 2.25$. Isto torna-

se claro ao considerarmos que nesta região o diâmetro efetivo disponível para o fluido, $d_{\text{eff}} = 2a - \sigma_{\text{NT}}$, é $2.5 \leq d_{\text{eff}}/\sigma \leq 3.5$. Portanto, as flutuações de maior intensidade ocorrem na região onde as paredes repulsivas obrigam o fluido a ficar a uma distância onde existe o poço de atração. Isto gera a competição entre as partículas permanecerem ordenadas, com uma baixa mobilidade a uma distância energeticamente favorável, ou perder enlaxamento para ganhar mobilidade. Esta coletânea de resultados indica que estes fluidos tipo-água possuem uma transição de fluxo contínuo para não-contínuo quando confinados em nanotubos.

Ainda, para entender o movimento coletivo das partículas do fluido, nós calculamos a distribuição $P(t)$ dos tempos médios de primeira passagem (MFPT) das partículas pelo nanotubo. A distribuição $P(t)$ dos MFPT é obtida pelo cálculo dos tempos de passagem individuais das partículas do fluido através do nanotubo e da construção do histograma de tempos mais prováveis. Analisando $P(t)$ observamos que todas as diferentes camadas do fluido movem-se com a mesma velocidade média, ao contrário do predito pela teoria HP. Na Fig. 5.6 mostramos que a distribuição $P(t)$ possui um formato gaussiano, o que confirma este resultado. Se as camadas fluíssem com velocidades diferentes, conforme esperado pela teoria HP, a distribuição seria deslocada, assumindo um formato de distribuição de Poisson. Este movimento coletivo ocorre devido ao poço atrativo do potencial e, como veremos a seguir, não é observado para fluidos puramente repulsivos.

5.2.2 Caso B: Fluidos tipo-água puramente repulsivos

Agora iremos analisar o efeito da remoção da parte atrativa do potencial no comportamento do fator de aumento de fluxo, e qual a conexão com a estrutura. Primeiramente, vamos analisar o fator de aumento de fluxo, mostrado na Fig. 5.7, para o potencial puramente repulsivo, ou seja, $u_1 = 0$ na Eq.(5.1). Ao contrário dos casos anteriores, não observamos um mínimo em E para nanotubos com raios pequenos, $a/\sigma < 2.25$, somente flutuações na região $3 \leq a/\sigma \leq 4.5$. Estas oscilações são mais intensas do que as observadas para os fluidos com interação atrativa. Isto indica que este fluido também possui uma transição de transporte contínuo para sub-contínuo. Novamente, estas mudanças nas

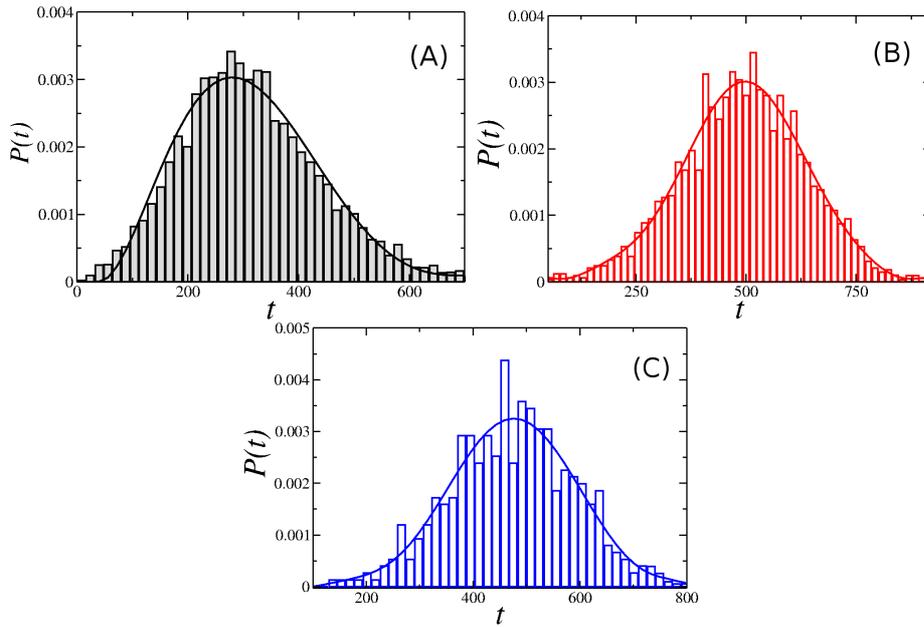


Figura 5.6: Distribuição $P(t)$ para alguns valores de raio: (A) $a/\sigma = 7.0$, (B) $a/\sigma = 4.5$ e (C) $a/\sigma = 2.5$. Um formato gaussiano foi obtido em todos os casos. Os resultados aqui exibidos são para o caso $u_1 = 0.5$, pois o comportamento para os outros casos com poço atrativos são similares.

propriedades dinâmicas do sistema estão conectadas às propriedades estruturais do fluido.

Através da análise das diferentes estruturas obtidas para o fluido puramente repulsivo dentro do nanotubo, como mostrado na Fig. 5.8 e nos respectivos perfis de densidade da Fig. 5.9, observamos que este sistema forma camadas mesmo para raios grandes, como $a/\sigma = 7.0$, onde para o caso atrativo o fluido comportava-se como um líquido desordenado. Tal comportamento desordenado foi observado, no caso repulsivo, somente em nanotubos com raios ainda maiores, como para $a/\sigma = 10$, como mostrado em Fig. 5.8(A) e Fig. 5.9(A). Para $a/\sigma = 7.0$ os resultados mostrados nas Figs. 5.8(B) e 5.9(B) indicam a presença de uma estrutura formada por três camadas cilíndricas concêntricas. Como podemos ver na Fig. 5.9(B), a distância entre estas camadas é de aproximadamente 2σ , o que corresponde a uma das escalas da interação fluido-fluido. Como não existe atração entre as partículas e a repulsão fluido-parede atua somente para curtas distâncias das camadas mais exter-

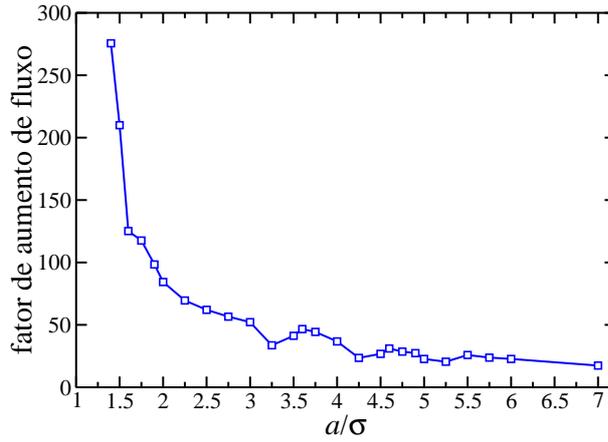


Figura 5.7: Fator de aumento de fluxo como função do raio do nanotubo para fluidos tipo-água puramente repulsivos, $u_1 = 0$.

nas, o fluido se estrutura mesmo quando o nanotubo é espaçoso. Em outras palavras, a cauda atrativa no potencial de interação fluido-fluido aumenta a entropia, favorecendo uma conformação desordenada. Conforme diminuimos o raio do nanotubo o sistema muda de uma estrutura com três camadas cilíndricas para duas, como mostrado nas Figs. 5.8(C) e 5.9(C). Posteriormente, para raios ainda menores, a estrutura formada é de uma linha central circundada por uma camada externa cilíndrica, como mostramos nas Figs. 5.8(D) e 5.9(D), e uma única camada cilíndrica, como mostramos nas Figs. 5.8(E) e 5.9(E). Nesta região o comportamento estrutural é idêntico ao observado para fluidos atrativos, e todas as mudanças conformacionais ocorrem quando a curva do fator de aumento de fluxo exhibe flutuações. Porém, para nanotubos estreitos o comportamento estrutural entre os dois tipos de fluidos torna-se distinto novamente. Quando $a/\sigma < 2.0$ uma estrutura *single file* é observada, como mostrado nas Figs. 5.8(F) e 5.9(F). A transição camadas-linha ocorre sem a presença de uma fase desordenada intermediária na região $1.75 \leq a/\sigma \leq 2.25$, ao contrário do caso de potencial com poço atrativo. Isto fica claro ao compararmos as Figs. 5.8(E) e 5.9(E). Consequentemente, a descontinuidade observada para esta região na Fig. 5.3 não é observada para o caso não-atrativo. Como o sistema é puramente repulsivo as partículas

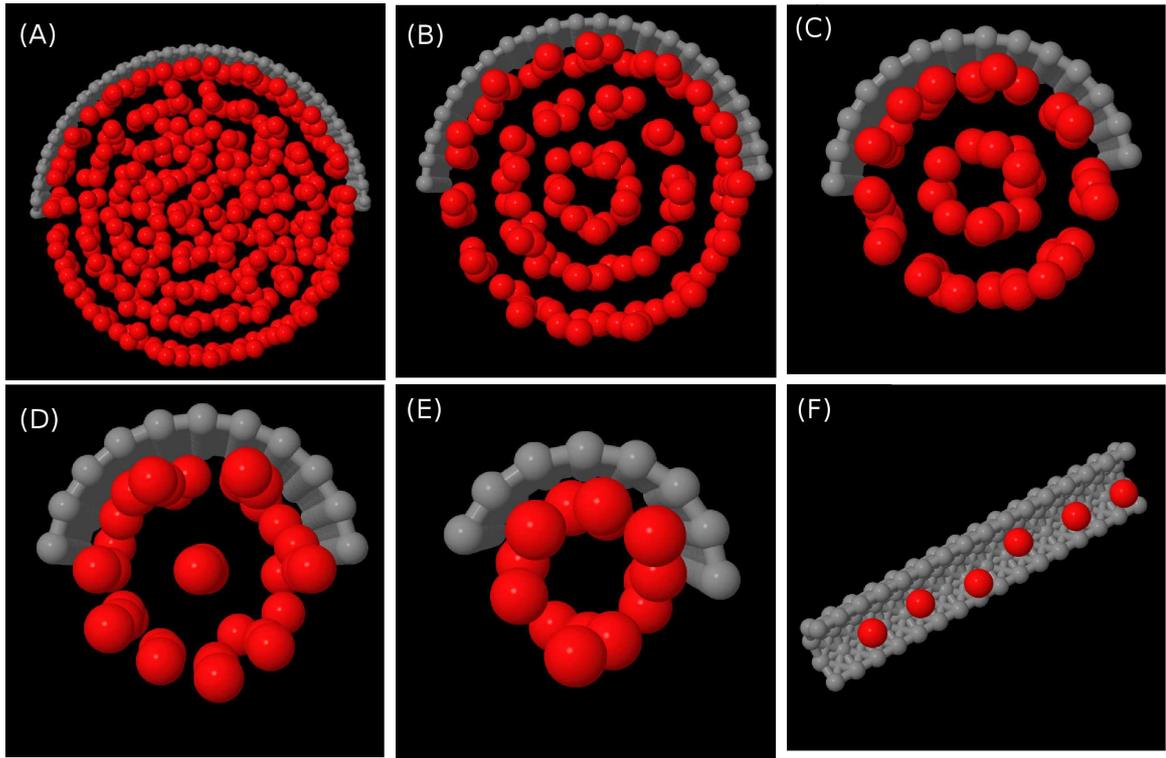


Figura 5.8: Instantâneo da estrutura do sistema formado por fluidos tipo-água puramente repulsivos confinados em nanotubos de raios (A) $a/\sigma = 10$, (B) 7, (C) 4.5, (D) 3.5, (E) 2.25 e (F) 1.75. Para melhor visualização somente as partículas do fluido dentro do nanotubo (esferas vermelhas) e metade do nanotubo (cinza) são mostrados. As imagens foram obtidas com o auxílio do pacote Jmol [83].

deslocam-se de uma escala característica do potencial para a outra mais facilmente, levando a uma curva mais suave. Isto confirma nossa hipótese para o caso atrativo, onde assumimos que as flutuações para valores pequenos de raios eram devidas ao poço atrativo no potencial, tornando-se maiores conforme aprofundamos o poço.

Por fim, ao investigarmos a distribuição $P(t)$ dos MFPT para o sistema não atrativo observamos que as diferentes camadas de fluido movem-se com velocidades médias diferentes. Como mostramos na Fig. 5.10(A) para o caso $a/\sigma = 7.0$, ou três camadas concêntricas, a

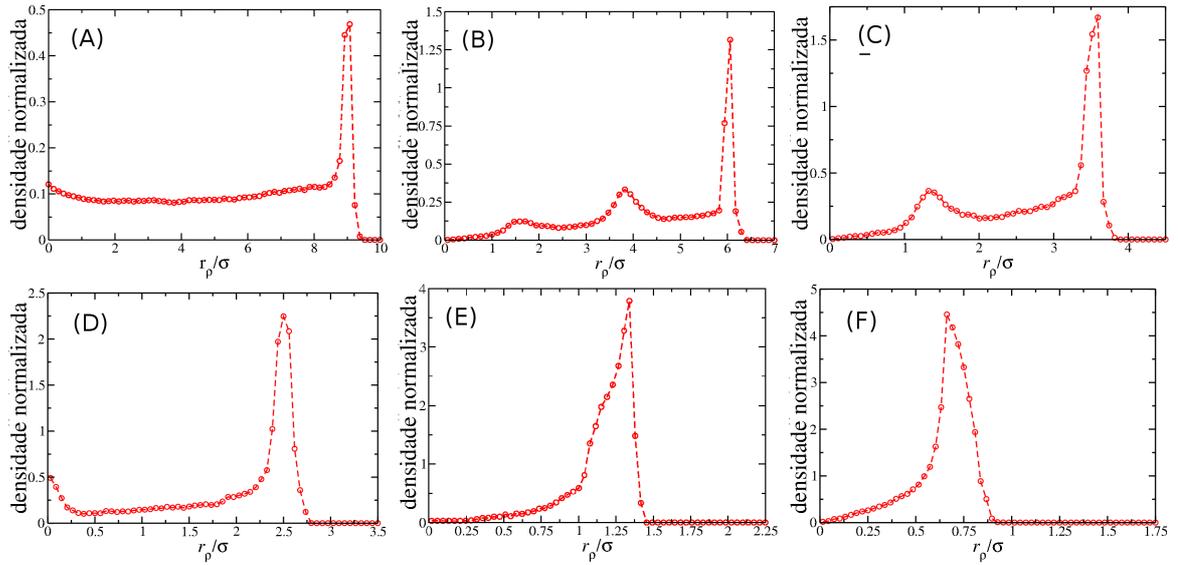


Figura 5.9: Densidade normalizada do fluido em função da posição radial para nanotubos com raios (A) $a/\sigma = 10$, (B) 7, (C) 4.5, (D) 3.5, (E) 2.25 e (F) 1.75.

distribuição apresenta um comportamento tipo Poisson. Isto é consequência da fricção entre a camada mais externa e as paredes do nanotubo, que faz com que esta camada mova-se mais lentamente. Como não existe atração entre as partículas do fluido, as camadas centrais não “puxam” esta camada externa, levando ao comportamento observado. Para o caso com duas camadas, a diferença entre as velocidades das camadas interna e externa é ainda mais clara. Na Fig. 5.10(B) mostramos a distribuição $P(t)$ para nanotubos com raio $a/\sigma = 4.5$. Vemos que ela apresenta dois picos distintos, um proveniente de partículas com velocidades menores, relacionado com a camada externa, e outro com velocidades maiores, referentes ao fluxo na camada central. Para raios menores, onde somente uma camada é observada, o sistema recupera o comportamento gaussiano observado no caso atrativo, como mostramos na Fig. 5.10(C) para nanotubos com raio $a/\sigma = 2.5$.

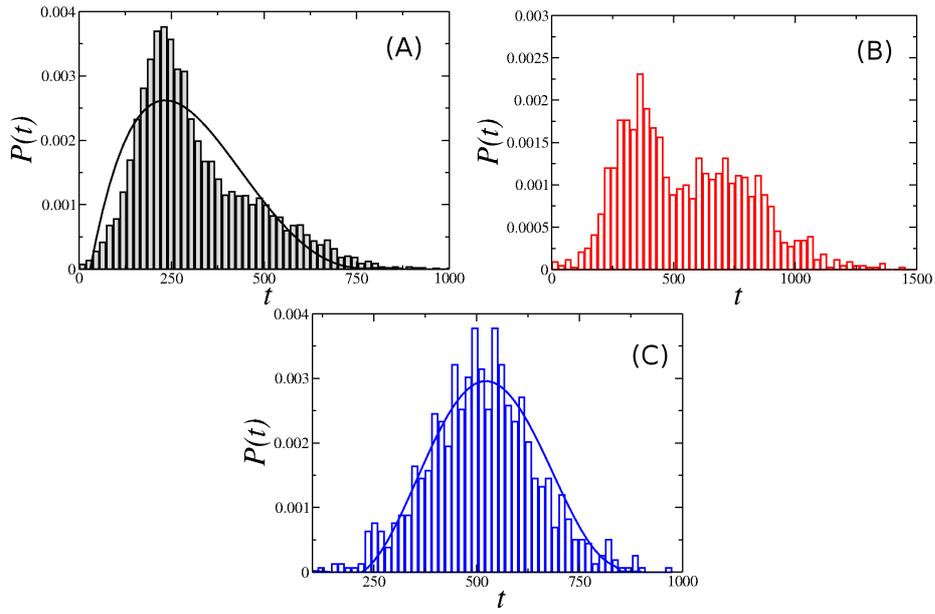


Figura 5.10: Distribuição dos tempos médios de primeira passagem, $P(t)$, para fluidos puramente repulsivos. Conforme variamos o raio do nanotubo diferentes regimes são observados, como uma distribuição tipo Poisson para (A) $a/\sigma = 7.0$, uma distribuição com dois picos distintos em (B) $a/\sigma = 4.5$ e uma distribuição gaussiana para (C) $a/\sigma = 2.5$.

5.3 Conclusões

Neste capítulo abordamos a conexão entre o aumento anômalo do fluxo e a estrutura com o modelo de potencial para fluidos tipo-água confinados em nanotubos através de simulações em sistemas fora do equilíbrio. Obtivemos a transição de fluxo contínuo para não-contínuo observada experimentalmente para água. Esta transição está relacionada com as flutuações no fator de aumento de fluxo. Mostramos que estas discontinuidades estão conectadas com mudanças estruturais do fluido confinado. Ainda, investigamos como as camadas se difundem, mostrando que dependendo do potencial de interação, do raio do nanotubo e da estrutura observada as camadas movem-se com a mesma velocidade média ou a velocidades diferentes. Nossos resultados indicam que a transição de regime contínuo

para não-contínuo é também uma propriedades de sistemas esfericamente simétricos e, portanto, não é devido somente a direcionalidade das moléculas do fluido. Estes resultados foram publicados no The Journal of Physical Chemistry B em 2013, em um artigo intitulado *Relation Between Flow Enhancement Factor and Structure for Core-Softened Fluids Inside Nanotubes* [200].

Capítulo 6

Influência da presença de duas escalas no fluxo de fluidos através de nanotubos

Neste trabalho aplicamos simulações de Dinâmica Molecular fora do equilíbrio para estudar o fluxo de fluidos de caroço mole através de um nanotubo. Utilizamos o modelo tipo-água apresentado no capítulo anterior, e modificamos os parâmetros do potencial para simular outros tipos de fluidos, incluindo um Lennard Jones puro. Mostramos como o aumento anômalo no fluxo e, conseqüentemente, na difusão ocorre somente quando existe competição entre duas escalas de interação. Ao contrário do estudo apresentado no capítulo 4, realizado para sistemas no equilíbrio, agora analisamos o fluxo de partículas. Isso deve-se ao fato de que, experimentalmente, é esta a grandeza que é observada [5]. Ainda, o cálculo da constante de difusão D para fluidos confinados é mais complexa que para fluidos não-confinados. Com isto, as técnicas tradicionalmente utilizadas para obter D em MD, como através do deslocamento quadrático médio ou da relação de Green-Kubo, levam a um valor aparente para a difusão [17]. Assim, o estudo de sistemas fora do equilíbrio nos leva a resultados mais exatos, apesar de ainda qualitativamente equivalentes aos de equilíbrio. Os resultados apresentados neste capítulo da tese foram resumidos na Ref. [202].

6.1 O modelo para o fluido e detalhes simulacionais

Nestas simulações, o fluido foi novamente modelado como partículas de diâmetro efetivo σ e massa m , que interagem pelo potencial definido na Eq. (4.1) do capítulo 4, com os mesmos parâmetros c e r_0 . Porém, a fim de mostrar a importância da existência de duas escalas de interação para observarmos o comportamento anômalo na difusão para nanotubos estreitos, realizamos simulações com quatro valores distintos de u_0 : $u_0 = 5$, $u_0 = 3$, $u_0 = 1$ e $u_0 = 0$. Este último caso recai no tradicional potencial LJ 12-6.

Realizamos o estudo do comportamento dinâmico destes fluidos confinados em nanotubos que conectam dois reservatórios, CV_1 à esquerda e CV_2 na direita do canal, com o uso da técnica DCV-GCMD. A célula de simulação é idêntica àquela utilizada no estudo anterior, mostrada na Fig. 5.2. A caixa é um paralelepípedo com dimensões $L_x \times L \times L$ nas direções x , y e z , respectivamente. Definimos as dimensões da caixa em $L_x = 4L$ e $L = 10\sigma$, para nanotubos com raio $a \leq 4\sigma$, e $L = 2a + 2\sigma$ nos demais casos. A estrutura do nanotubo foi construída como uma folha de partículas LJ com diâmetro $\sigma_{NT} = \sigma$, que interagem com o fluido através do potencial WCA, Eq. (3.1). Cercando o nanotubo, paredes lisas e repulsivas foram colocadas. A interação parede-fluido também é dada pelo potencial WCA, conforme descrito nos capítulos anteriores.

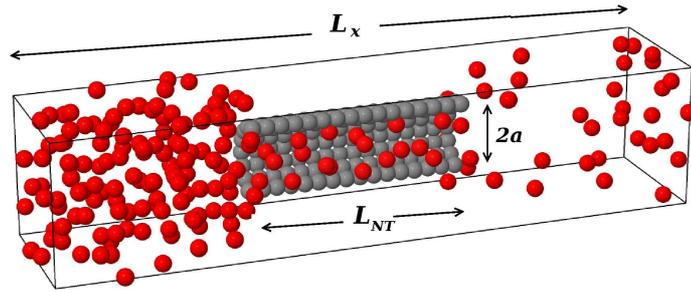


Figura 6.1: Instantâneo da caixa de simulação com o setup nanotubo-reservatórios. O nanotubo cilíndrico tem raio a e comprimento L_{NT} .

A temperatura do sistema foi fixada com o uso termostato de Nosé-Hoover, descrito na Sec. 2.2.3.C, com um parâmetro de acoplamento $Q = 2$. Condições de contorno periódicas foram aplicadas nas três direções e, novamente, assumimos que as partículas do nanotubo são fixas durante as simulações. O incremento de tempo a cada passo de MD foi $\delta t = 0.005$, em unidades de LJ. A interação fluido-fluido, Eq. (4.1), tem um raio de corte $r_{\text{cut}}/\sigma = 3.5$ para todos os valores de u_0 . O raio do nanotubo foi variado de $a/\sigma = 1.3$ a $a/\sigma = 9.0$, enquanto que o comprimento foi mantido fixo em $L_{NT}/\sigma = 15$.

Utilizando a técnica DCV-GCMD geramos um fluxo do reservatório de alta densidade CV_1 , a uma densidade $\rho_1\sigma^3 = 0.2$, para o reservatório de baixa densidade CV_2 , com $\rho_2\sigma^3 = 0.01$. O sistema inicial foi gerado com 5×10^5 passos de GCMC, com 5×10^5 passos de DCV-GCMD para a termalização do sistema. Os resultados foram obtidos com 10 realizações independentes de simulações com 5×10^6 passos de DCV-GCMD. Uma relação de 150 passos de GCMC para cada 500 passos de MD foi utilizada. O fluxo axial de partículas do fluido pelo nanotubo, $J_{x,tube}$, foi calculado contando o número de partículas que atravessam o canal da esquerda para a direita, n_{ltr} , e o número de partículas que escoam da direita para a esquerda, n_{rtl} . O valor de $J_{x,tube}$ é então obtido através relação [80]

$$J_{x,tube} = \frac{n_{ltr} - n_{rtl}}{A_{NT}N_{\text{steps}}\delta t} \quad (6.1)$$

onde $A_{NT} = \pi a^2$, N_{steps} é o número total de passos nas simulações e δt o intervalo de tempo. Calculamos também, de forma similar, o fluxo do sistema não confinado $J_{x,bulk}$.

6.2 Resultados e Discussão

A Fig. 6.2 mostra a dependência do fluxo com o raio do nanotubo para os diferentes potenciais de interação. Em todos os modelos a temperatura foi fixada em $T^* \equiv k_B T/\varepsilon = 1.0$. Para o caso $u_0 = 5.0$, os círculos pretos na Fig. 6.2, o fluxo de partículas diminui com o raio, até atingir um mínimo em $a/\sigma \simeq 2.25$. Diminuindo ainda mais o raio, um aumento anômalo de fluxo é observado, similar ao observado para o coeficiente de difusão deste tipo de fluido, conforme apresentado no capítulo 4, e para modelos atomísticos [125]. Para

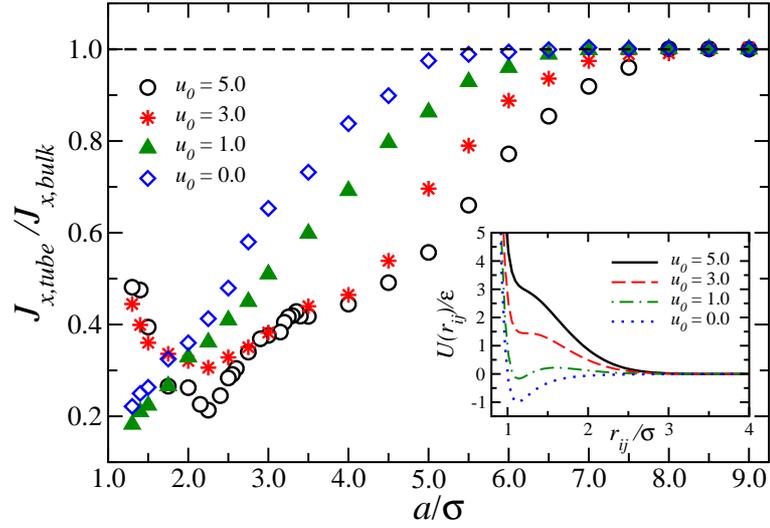


Figura 6.2: Fluxo de partículas através do nanotubo como função do raio do nanotubo para diferentes valores de u_0 . As curvas para os diferentes potenciais de interação são também mostradas.

mostrar a importância das duas escalas de interação, modificamos o potencial definindo $u_0 = 3.0$. Como a Fig. 6.2 mostra, neste caso ainda temos um potencial com duas escalas, porém a barreira de separação entre elas é menor. Nossos resultados indicam que este potencial também apresenta um aumento anômalo de fluxo, como mostrado pelas estrelas vermelhas na Fig. 6.2. Ainda, vemos que o mínimo para estes dois casos ocorre no mesmo raio. Podemos entender isto ao percebermos que, apesar da penalidade energética para a mudança de escala diminuir para o caso $u_0 = 3.0$, a distância entre as escalas ainda é a mesma para os dois potenciais.

Para o caso $u_0 = 1.0$ o potencial tem uma forma quase do tipo LJ, como percebe-se na Fig. 6.2, com um pequeno poço atrativo na primeira escala e uma pequena barreira entre esta e a segunda escala. Como os resultados indicam, como observado pelos triângulos verdes na Fig. 6.2, este potencial de interação não leva a um comportamento anômalo. Conforme mostrado em estudos anteriores para fluidos não-confinados [46, 47, 201], um comportamento anômalo similar ao da água ocorre somente quando existe uma competição

entre as escalas do potencial. Se as partículas do fluido conseguem se mover facilmente entre as escalas, ou se uma escala é muito energeticamente favorável, as anomalias somem. É exatamente este nosso caso. Como a barreira entre as escalas é muito baixa, o fluido pode facilmente trocar de uma distância para a outra, de forma que não existe competição entre as escalas e o comportamento anômalo não é observado. Por fim, os resultados para o fluido LJ, ou caso $u_0 = 0$, mostram um decaimento linear do fluxo com o raio do nanotubo, como visto nos losangulos azuis na Fig. 6.2. Este comportamento, descrito pela difusão de Knudsen, é o esperado para fluidos LJ simples [16].

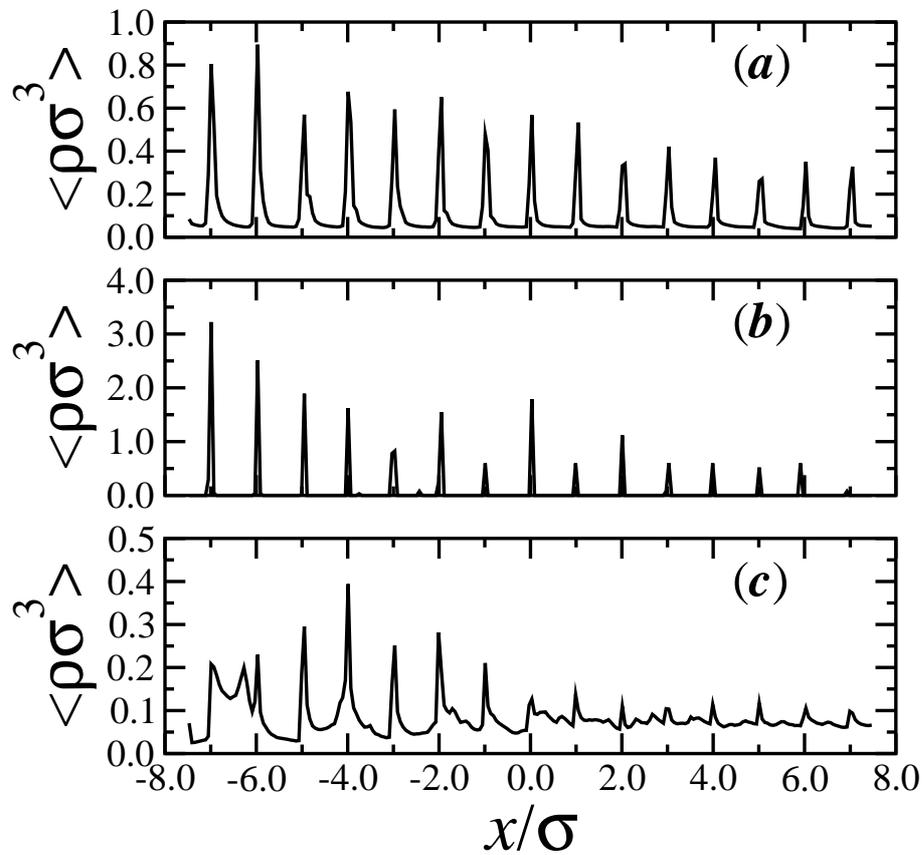


Figura 6.3: Perfil de densidade axial dentro do nanotubo para $u_0 = 5.0$ e raio (a) $a/\sigma = 4.5$, (b) $a/\sigma = 2.0$ e (c) $a/\sigma = 1.25$.

Novamente, para entendermos o comportamento dinâmico deste sistema precisamos

analisar o seu comportamento estrutural. Nossa discussão será baseada nos resultados para $u_0 = 5.0$, mas o comportamento é similar no caso $u_0 = 3.0$. Fluidos modelados com potenciais de duas escalas tendem a exibir uma estrutura organizada, mesmo quando não-confinados. Portanto, é esperado uma ordem na estrutura mesmo quando o raio do nanotubo é grande. Para nanotubos com raio $a^* = 4.5$ este fluido possui uma estrutura organizada no eixo x , como mostrado na Fig. 6.3(A). Este ordenamento indica que o fluxo ocorre de uma forma quase discreta. Ainda, podemos observar que a distância entre os picos de densidade são iguais a σ , a primeira escala do potencial de interação. Desta forma, dentro do nanotubo observamos um comportamento similar a um cristal líquido, com as partículas movendo-se de um pico de densidade para o outro. Conforme diminuimos o raio observamos um decréscimo no fluxo, até um valor mínimo crítico. Neste ponto, em $a/\sigma = 2.25$, observamos um pequeno fluxo de partículas, como mostramos em Fig 6.2. Analisando o perfil de densidade observamos um alto ordenamento, similar ao observado para raios maiores, como podemos ver na Fig. 6.3(B). Contudo, percebe-se que os picos de densidade são bem definidos e que entre estes a densidade é praticamente nula. Este comportamento, aliado ao baixo fluxo de partículas, nos indica que o fluido está em um estado tipo sólido, gerado pelo confinamento a uma distância que favorece as partículas a ficarem a uma distância igual à segunda escala de interação, aumentando assim a entalpia do sistema, de forma similar ao que discutimos no capítulo 4. Encolhendo ainda mais o raio do canal a falta de espaço disponível para o fluido lava a formação do *single file*, o que gera o aumento anômalo no fluxo. Podemos entender este comportamento como um efeito da disputa entre o potencial de duas escalas, que quer arranjar o fluido ordenadamente, e o confinamento, que não permite isto. Então, a única conformação possível para raios pequenos é o *single file*, mas sem uma estrutura bem definida, como o perfil de densidade Fig. 6.3(C) nos indica. Este comportamento, aliada à repulsão fluido-nanotubo, gera o aumento observado no fluxo. É importante ressaltar que o ordenamento não é observado para fluidos de LJ, ou os casos $u_0 = 1.0$ e $u_0 = 0$.

Por fim, estudamos o comportamento do fluxo para fluidos modelados com o potencial

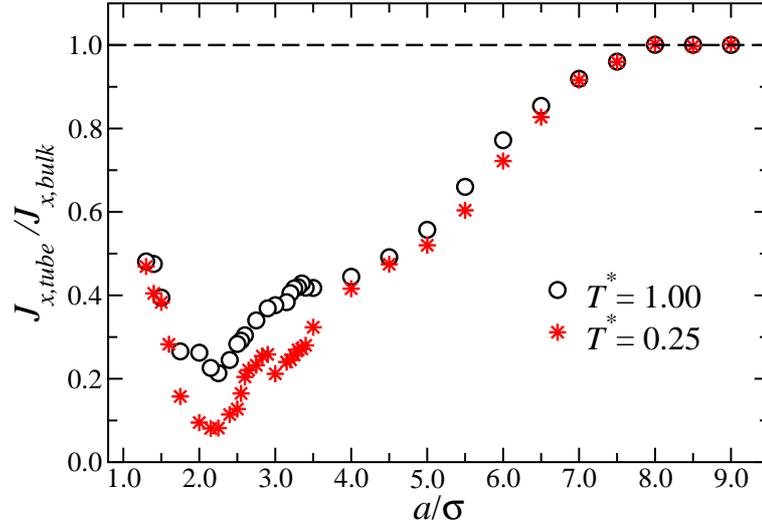


Figura 6.4: Fluxo de partículas em função do raio do nanotubo para o fluido modelado com o potencial com $u_0 = 5.0$ para diferentes valores de temperatura. O aumento anômalo do fluxo é observado para ambas as temperaturas, e um segundo comportamento anômalo torna-se claro.

com $u_0 = 5.0$, para diferentes valores de temperaturas. Apesar de diminuirmos a temperatura, o comportamento permaneceu o mesmo, com o mínimo do fluxo sendo observado no mesmo valor de raio, como mostramos na Fig 6.4 para as temperaturas $T^* = 1.0$ e $T^* = 0.25$. Para baixas temperaturas torna-se claro um segundo comportamento anômalo, com um aumento do fluxo entre $a/\sigma = 3.0$ e $a/\sigma = 2.75$, e um posterior decréscimo até o valor mínimo do fluxo, como mostramos na Fig 6.4. Observando atentamente a curva para $T^* = 1.0$, também mostrada na Fig 6.4, este mesmo aumento é visto, porém na região $3.12 \leq a/\sigma \leq 3.5$ e menos pronunciado que para temperaturas menores. Uma vez mais, o comportamento anômalo nas propriedades dinâmicas do fluido confinado estão fortemente conectadas com a conformação do fluido. Este segundo comportamento anômalo ocorre quando o fluido muda sua estrutura, passando de uma estrutura de duas camadas, com uma camada cilíndrica externa e uma camada *single file* no centro do nanotubo, para uma estrutura com uma única camada cilíndrica. Ainda, a região onde o sistema sofre esta

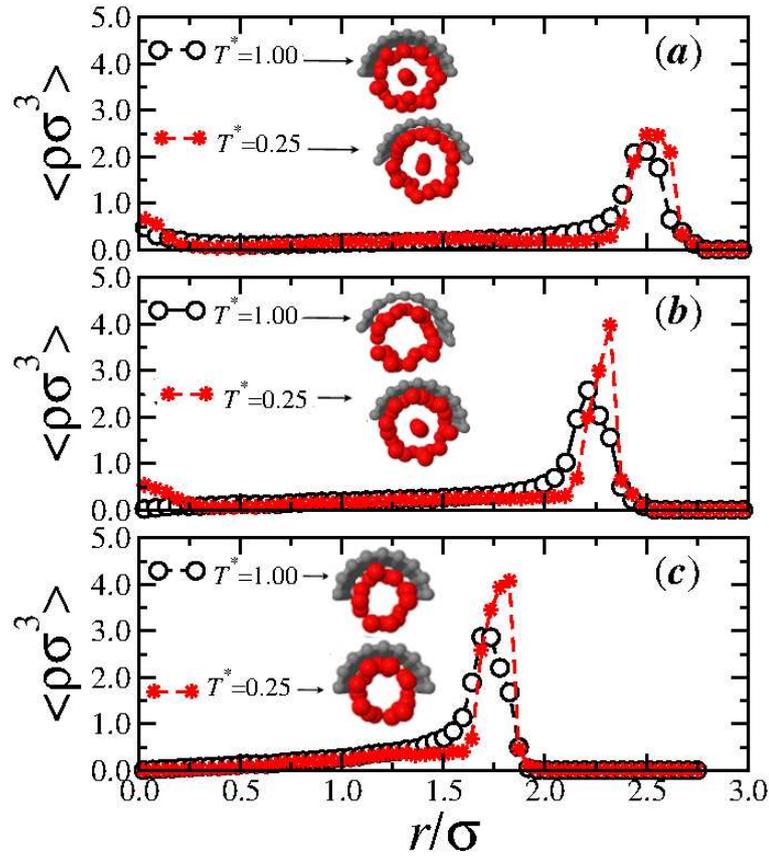


Figura 6.5: Perfil de densidade radial dentro do nanotubo para $T^* = 1.0$ (curva e esferas pretas) e $T^* = 0.25$ (curva e estrela vermelha), com raios (a) $a/\sigma = 3.5$, (b) $a/\sigma = 3.25$ e (c) $a/\sigma = 2.75$. Para mostrar claramente a estrutura do fluido mostramos instantâneos da simulação para cada caso.

transição depende da temperatura, ao contrário da transição camada cilíndrica-*single file* observada no mínimo do fluxo em $a/\sigma = 2.25$. Para nanotubos com raio $a/\sigma = 3.5$ a estrutura do sistema é igual para ambas as temperaturas, como nos mostra a Fig. 6.5(A). Porém, quando o raio do nanotubo é $a/\sigma = 3.25$, a maior energia cinética do fluido a $T^* = 1.0$ faz com que a camada central desapareça, enquanto que para a temperatura menor o sistema permanece na mesma estrutura, uma vez que a contribuição entálpica para baixas temperaturas supera a entrópica para a energia livre. Os distintos compor-

tamentos estruturais podem ser observados na Fig. 6.5(B). Esta mudança conformacional gera o aumento do fluxo observado neste ponto para $T^* = 1.0$. Porém, ao diminuir o raio, a repulsão fluido-nanotubo e as escalas do potencial de interação fluido-fluido levam a uma região onde a contribuição entrópica é maior, gerando a mudança de conformação para o fluido a $T^* = 0.25$. Com isto, a transição para a estrutura de camada cilíndrica ocorre para nanotubos com raio menor, como mostramos na Fig. 6.5(C). É importante ressaltar que o ganho relativo de velocidade do fluxo é mais significativo que para temperaturas altas.

6.3 Conclusões

Neste capítulo estudamos o efeito do confinamento entre partículas que interagem através de diferentes potenciais. Observamos que quando existe competição entre as escalas observamos um comportamento não-monotônico do fluxo em função do raio do canal. Mostramos que os mecanismos por trás deste comportamento são mudanças estruturais geradas pela competição entre o potencial de duas escalas e o confinamento. Ainda, mostramos que a região de um dos comportamentos anômalos depende da temperatura do sistema. O artigo referente a esta parte da tese, intitulado *Enhanced flow of core-softened fluids through nanotubes*, foi submetido para publicação [202].

Capítulo 7

CONCLUSÕES

Nesta tese utilizamos diferentes abordagens baseadas em modelos efetivos para o estudo de fluidos confinados em nanoporos. Aplicamos simulações de Dinâmica Molecular aliadas a modelos *coarse-grained* para analisarmos como o confinamento influencia o comportamento dinâmico e estrutural de eletrólitos e fluidos tipo-água em poros cilíndricos.

Em uma primeira etapa, utilizamos simulações Dinâmica Molecular Grande Canônica com Dois Volumes de Controle (DCV-GCMD) para estudar o fluxo de íons através de poros estreitos inseridos em membranas de baixa constante dielétrica. Para lidar com a descontinuidade dielétrica, utilizamos pela primeira vez em simulações o potencial eletrostático derivado analiticamente por Levin [43]. Empregamos o modelo para analisar a passagem de cátions por um canal artificial que imita o comportamento do canal biológico gramicidin A. Para concentrações de eletrólitos até 1 M nosso modelo mostrou-se capaz de reproduzir o comportamento experimental da corrente iônica como função do gradiente de potencial. Para obter resultados corretos para concentrações devemos incluir mais termos na série infinita do potencial de interação íon-íon. Por outro lado, para concentrações fisiológicas de eletrólito este trabalho exibe excelentes resultados.

A principal utilidade deste modelo, descrito no capítulo 3 e na Ref. [189] é que as simulações, mesmo com o uso de um grande tempo simulacional, não exigem grandes recursos computacionais. Como uma interessante aplicação do modelo em um trabalho futuro, podemos estudar a dependência da corrente iônica com mutações nos resíduos carregados.

Otimizando a quantidade, posição e carga dos resíduos podemos construir canais com as características desejadas. Isto é de interesse para o design e implementação de engenharia molecular de canais iônicos e nanoporos, biológicos ou sintéticos. Desta forma, nossos estudos comprovam que modelos dielétricos devidamente construídos reproduzem de forma exata os resultados experimentais, nos fornecendo uma ferramenta rápida, barata e precisa para o estudo de sistemas carregados

Em uma segunda etapa nos detivemos no estudo das propriedades de fluidos tipo-água confinados em nanotubos. Exploramos os efeitos na difusão, fluxo e estrutura do fluido devido à conexão entre a interação com a superfície, o confinamento em nanotubos estreitos e a presença de duas escalas no potencial de interação. Em todos os trabalhos o nanotubo foi modelado como esferas fixas, que interagem com o fluido apenas através do volume excluído. No primeiro trabalho, detalhado no capítulo 4 e na Ref. [197] modelamos o fluido tipo-água utilizando um potencial esférico de duas escalas puramente repulsivo. Quando não confinado, este fluido exibe as anomalias observadas para água [44, 45]. No sistema confinado, o fluido apresentou um aumento anômalo no coeficiente de difusão com o estreitamento do raio do canal abaixo de um certo valor crítico. Tal aumento é o resultado da competição entre a acomodação das partículas em um nível mais baixo de energia, devido ao potencial de interação e ao confinamento, e a repulsão gerada pela interação do fluido com o nanotubo. Ainda, observamos a formação de estruturas (camadas) bem definidas mesmo a temperaturas onde, quando não confinado, este fluido apresenta características estruturais de líquido. Para canais com raios muito pequenos o fluido não consegue se acomodar nestas camadas, assumindo uma estrutura linear, ou *single file*, que move-se rapidamente pelo canal devido à repulsão com a parede. Este mecanismo, apesar de ocorrer em um fluido sem direcionalidade, é extremamente similar com o proposto para explicar o comportamento da água. Ainda neste trabalho, observamos que abaixo de um certo raio o fluido possui dentro do canal uma densidade maior que nos reservatórios. Tal comportamento ocorre devido à competição entre as duas escalas.

Em seguida, analisamos a conexão entre o fator de aumento de fluxo, a estrutura e o

potencial de interação. Neste trabalho, detalhado no capítulo 5 e na Ref. [200] o fluido foi modelado através de quatro tipos de potenciais de duas escalas esfericamente simétricos, um puramente repulsivo e os demais com um poço atrativo. Todos os potenciais simulados apresentam uma transição de fluxo contínuo para não-contínuo, caracterizada por flutuações e um rápido crescimento do fator de aumento de fluxo para nanotubos com raios pequenos. Tal comportamento é similar ao observado experimentalmente para água.

Mostramos como estas transições estão ligadas a mudanças na estrutura do fluido, que ocorrem devido à competição entre a interação nanotubo-fluido e fluido-fluido. Esta competição gera camadas correlacionadas, tal que diferentes estruturas são observadas. Tal comportamento não é previsto por teorias de campo-médio, como Hagen-Poiseuille. Para nanotubos com grande raio observamos um comportamento tipo-líquido para os quatro modelos de potencial. No entanto, o potencial sem poço atrativo estrutura-se para canais maiores que os atrativos, apresentando três camadas cilíndricas concêntricas. Para canais menores outras estruturas foram encontradas: camada cilíndrica dupla, uma linha central circundada por uma camada cilíndrica, uma única camada cilíndrica e, para canais estreitos, uma única linha de partículas. A transição de camada cilíndrica para *single file* depende da forma do potencial. Fluidos com potencial atrativo exibem uma estrutura desordenada entre estas, enquanto que o caso puramente repulsivo a transição é direta de camada cilíndrica para uma única linha. Além disto, descobrimos que as camadas movem-se com a mesma velocidade média para sistemas atrativos, enquanto que para fluidos repulsivos as camadas possuem velocidades de fluxo diferentes.

Finalmente, no capítulo 6 e no artigo [202] realizamos simulações em sistemas fora do equilíbrio para verificar se o fluxo deste fluido também apresenta comportamento anômalo. Verificamos a importância das duas escalas para o aumento da difusão, ou fluxo, em nanotubos estreitos modificamos um dos parâmetros da Gaussiana do potencial de interação, tal que somente fluidos cujo potencial de interação apresentava competição entre as escalas exibiam um aumento anômalo abaixo de um raio crítico. Ainda, analisamos o comportamento do fluido tipo-água confinado a diferentes valores de temperatura, e descobrimos um

segundo comportamento anômalo. Mostramos como a região onde esta anomalia ocorre depende da temperatura, enquanto que o raio crítico onde o fluxo apresenta um mínimo independe da temperatura. Uma vez mais mostramos como a mudança do comportamento dinâmico das partículas está conectada a estrutura destas. Assim, mostramos que fluidos esféricos, sem qualquer direcionalidade, podem apresentar o comportamento anômalo observado para água em nanotubos. Isto indica que o modelo captura as propriedades físicas da água, além de indicar que tais anomalias podem existir em outros materiais.

Como produto desta tese, quatro artigos [189, 197, 200, 202] foram submetidos para publicação em revistas,

- “Ion fluxes through nanopores and transmembrane channels”. J. R. Bordin, A. Diehl, M. C. Barbosa, and Y. Levin. *Phys. Rev. E* **85**, 031914 (2012),
- “Diffusion Enhancement in Core-softened fluid confined in nanotubes”. J. R. Bordin, A. B. de Oliveira, A. Diehl, Marcia C. Barbosa. *J. Chem. Phys.* **137**, 084504 (2012),
- “Relation between flow enhancement factor and structure for core-softened fluids inside nanotubes”. J. R. Bordin, A. Diehl, Marcia C. Barbosa, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 7047-7056 (2013),
- “Enhanced flow of core-softened fluids through nanotubes”. J. R. Bordin, J. S. Soares Jr., A. Diehl, M. C. Barbosa. Submetido para *Phys. Rev. Lett.* (2013).

Cabe ressaltar que a atenção despertada pelos artigos científicos Refs. [197] e [200] culminou em um artigo de divulgação científica na Revista Fapesp [203].

Além dos trabalhos incluídos nesta tese, foram realizados estudos sobre o comportamento de fluidos neutros e carregados confinados entre placas. Durante o estágio sanduíche realizado no Institute Für Computerphysik da Universität Stuttgart, sob orientação do Prof. Dr. Christian Holm, foi estudada a influência da polarização na estrutura de eletrólitos simples perto de placas carregadas. Para tanto, foi implementado o modelo de Drude para partículas polarizáveis [204, 205] no pacote simulacional ESPResSo [206]. Nossos resultados indicam uma influência da polarização no perfil de densidade iônico

próximo às superfícies carregadas. O artigo referente a este trabalho está em processo de elaboração [207]. Ainda, o comportamento de um fluido tipo-água confinado entre placas móveis e fixas foi estudado, através da técnica para paredes flutuantes utilizada em nosso estudo descrito no capítulo 4. Nós mostramos como a liberdade translacional do meio confinante leva a resultados distintos do caso com meio confinante fixo. Este trabalho foi submetido para publicação [208].

Apêndice A

Obtenção do potencial eletrostático dentro de nanoporos

Neste apêndice discutiremos a obtenção do potencial eletrostático dentro de nanocanais proposto por Levin. Nossa abordagem seguirá a apresentada no trabalho original, Ref. [43].

Consideremos um modelo primitivo de eletrólito e membrana, similar ao utilizado em nossas simulações descritas no Cap. 3. Os íons são partículas pontuais com carga q , enquanto que o canal é um buraco cilindro dielétrico uniforme com comprimento L e raio a , localizado entre $z = 0$ e $z = L$, cercado por uma membrana fosfolipídica e pela proteína que forma o canal. A membrana e a proteína possuem uma constante dielétrica baixa, definida como $\epsilon_p = 2.0$. Em ambas as extremidades do canal existem reservatórios com uma solução de eletrólitos, caracterizada pelo inverso do comprimento de Debye, $\kappa = (8\pi\lambda_B I)^{1/2}$, sendo $\lambda_B = q^2/\epsilon k_B T$ o comprimento de Bjerrum a temperatura T , k_B a constante de Boltzmann e $I = (\alpha^2 c_\alpha + \alpha c_\alpha + 2c)/2$ a força iônica do eletrólito. Aqui, c_α é a concentração de eletrólito com valência $\alpha : 1$, enquanto que c é a concentração de eletrólito monovalente. Por simplicidade, consideremos que a constante dielétrica da água dentro e fora do canal é a mesma, $\epsilon_w \simeq 80$.

Devido a geometria do problema, torna-se conveniente definir um sistema descrito em coordenadas cilíndricas, (z, ρ, ϕ) , cuja origem está no centro de simetria do canal, $z = 0$. Assim, consideremos um íon de carga q dentro do canal, tal que sua posição seja \mathbf{r}' . O potencial eletrostático φ dentro do canal e da membrana, ou na região $0 < z < L$, deve

satisfazer a equação de Laplace,

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi q}{\epsilon_w} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (\text{A.1})$$

enquanto que fora do canal, ou seja, na região $z > L$ ou $z < 0$, o potencial satisfaz a equação de Debye-Hückel,

$$\nabla^2 \varphi = \kappa^2 \varphi . \quad (\text{A.2})$$

Estas equações devem ser resolvidas com todas as condições de contorno corretas, para garantir a unicidade da solução. Assim, temos que o potencial deve ser nulo no infinito e contínuo na região de contato das interfaces. Também, a componente tangencial do campo elétrico e a componente normal do deslocamento elétrico devem ser contínuos na região de contato das interfaces. Infelizmente, mesmo utilizando uma geometria simples, este tipo de problema não pode, geralmente, ser resolvido analiticamente. Porém, no caso especial de $\kappa \rightarrow \infty$, o sistema de equações diferenciais torna-se separável, e é possível obter uma solução exata para o problema. Com isto, a estratégia proposta por Levin foi resolver exatamente este problema, e então estender a solução para valores finitos e reais de κ .

A condição $\kappa \rightarrow \infty$ implica em um comprimento de Debye $\xi = 0$. Como resultado, o eletrólito blindará perfeitamente qualquer campo elétrico. Isto, combinado com as condições de contorno, implica que, para qualquer posição \mathbf{r}' do íon dentro do nanoporo, o potencial nas extremidades do canal será $\varphi(0, \rho, \phi; \mathbf{r}') = \varphi(L, \rho, \phi; \mathbf{r}') = 0$. Isto leva a uma grande simplificação do problema, e não precisamos mais resolver a equação de Debye-Hückel, Eq. (A.2), mas somente a Eq. (A.1). Com esta simplificação consideramos que existe um condutor ideal nas extremidades do canal, $z = 0$ e $z = L$, como condições de contorno. Para resolver a equação de Laplace, expandimos a função delta $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ em autofunções do operador diferencial

$$\frac{d^2 \psi_n}{dz^2} + k_n^2 \psi_n = 0 , \quad (\text{A.3})$$

satisfazendo as condições de contorno de condutor ideal. A forma normalizada das auto-

funções é dada por

$$\psi_n(z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin(k_n z), \quad (\text{A.4})$$

com $k_n = n\pi/L$. A Eq. (A.3) possui a forma típica de Sturm-Louville, o que nos garante que

$$\delta(z - z') = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin(k_n z) \sin(k_n z'). \quad (\text{A.5})$$

Similarmente,

$$\delta(\phi - \phi') = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi - \phi')}. \quad (\text{A.6})$$

Assim, podemos escrever o potencial eletrostático em um ponto \mathbf{r} devido a um íon no ponto \mathbf{r}' como

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{q}{\pi\epsilon_w L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi - \phi')} \sin(k_n z) \sin(k_n z') g_{nm}(\rho, \rho'). \quad (\text{A.7})$$

Substituindo esta expressão na equação de Poisson, podemos encontrar a função de Green $g_{nm}(\rho, \rho')$ que satisfaz a equação de Bessel modificada,

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \rho \frac{dg_{nm}}{d\rho} - \left(k_n^2 + \frac{m^2}{\rho^2}\right) g_{nm} = -\frac{4\pi}{\rho} \delta(\rho - \rho'), \quad (\text{A.8})$$

cujas solução para o caso $\rho \leq a$ é dada por

$$g_{nm}(\rho - \rho') = 4\pi I_m(k_n \rho_{<}) [K_m(k_n \rho_{>}) + \gamma_{mn} I_m(k_n \rho_{>})], \quad (\text{A.9})$$

onde $\rho_{<}$ e $\rho_{>}$ são o menor e maior valor do conjunto (ρ, ρ') e

$$\gamma_{mn} = \frac{K_m(k_n a) K'_m(k_n a) (\epsilon_p - \epsilon_w)}{\epsilon_w I'_m(k_n a) K_m(k_n a) - \epsilon_p I_m(k_n a) K'_m(k_n a)}. \quad (\text{A.10})$$

Nestas expressões, I_m, K_m, I'_m e K'_m são as funções de Bessel modificadas e suas derivadas, respectivamente. Quando $\rho > a$, a solução tem a forma

$$g_{nm}(\rho - \rho') = \frac{4\pi\epsilon_w}{k_n a} \frac{K_m(k_n \rho) I_m(k_n \rho')}{\epsilon_w I'_m(k_n a) K_m(k_n a) - \epsilon_p I_m(k_n a) K'_m(k_n a)}. \quad (\text{A.11})$$

Estas equações são exatas no limite de um íon dentro de um poro com condições de contorno de um condutor ideal nas extremidades do canal. Considerando que o íons move-se no centro

do canal, em cima do eixo de simetria, temos $\rho' = 0$ e $z' = z_0$, tal que somente o termo $m = 0$ não é nulo na Eq. (A.7). Nestas condições, o potencial eletrostático φ_{in} dentro do canal numa posição (z, ρ) , gerado pelo íon na posição z_0 , assume uma forma extremamente simples,

$$\varphi_{in}(z, \rho; z_0) = \varphi_1(z, \rho; z_0) + \varphi_2(z, \rho; z_0) , \quad (\text{A.12})$$

onde

$$\varphi_1(z, \rho; z_0) = \frac{4q}{\epsilon_w L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin(k_n z) \sin(k_n z_0) K_0(k_n \rho) , \quad (\text{A.13})$$

e

$$\varphi_2(z, \rho; z_0) = \frac{4q(\epsilon_w - \epsilon_p)}{\epsilon_w L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{K_0(k_n a) K_1(k_n a) I_0(k_n a) \sin(k_n z) \sin(k_n z_0)}{\epsilon_w I_1(k_n a) K_0(k_n a) - \epsilon_p I_0(k_n a) K_1(k_n a)} , \quad (\text{A.14})$$

tal que este resultado é exato no limite $\kappa \rightarrow \infty$.

Do ponto de vista físico, o potencial φ_2 representa a carga induzida na interface entre o interior do poro, que possui uma alta constante dielétrica, e a membrana, de baixa constante dielétrica, e esperamos que este potencial não seja fortemente influenciado pelo valor correto de κ . Por outro lado, o potencial φ_1 representa as imagens geradas na interface poro—eletrólito e membrana—eletrólito e, portanto, depende fortemente do correto valor do comprimento de Debye da solução de eletrólito. Desta forma, devemos resolver a condição de contorno correta para φ_1 , ou seja, para $z < 0$ e $z > L$ o potencial eletrostático deve satisfazer a Eq. (A.2). Para resolver este problema, Levin [43] propôs o uso da representação J da função delta, para com esta construir a função de Green que satisfaz todas as condições de contorno para a geometria do sistema e que possui as propriedades de simetria necessárias entre a fonte e os pontos de observação. Com isto, ele obteve a expressão exata no limite de valores finitos de κ ,

$$\varphi_1(z, \rho; z_0) = \frac{q}{\epsilon_w} \int_0^{\infty} dk \frac{J_0(k\rho)}{\beta^2(k) - \alpha^2(k) \exp[-2kL]} \times \\ \{ \alpha^2(k) e^{k|z-z_0|-2kL} + \alpha(k)\beta(k)[e^{-k(z+z_0)} + e^{k(z+z_0)-2kL}] + \beta^2(k) e^{-k|z-z_0|} \} , \quad (\text{A.15})$$

onde $\alpha = [k - (k^2 + \kappa^2)^{1/2}]$, $\beta = [k + (k^2 + \kappa^2)^{1/2}]$ e J_0 é a função de Bessel de primeiro tipo e ordem zero. Pode ser verificado que, no limite $\kappa \rightarrow \infty$, a Eq. (A.15) recai na Eq. (A.13).

Obtido o potencial ϕ_{in} dentro do canal precisamos agora obter o potencial referente a cargas inseridas na membrana ou na proteína que forma o canal, ou seja, obter o potencial ϕ_{out} para o caso $\rho > a$. Considerando que existe uma grande descontinuidade dielétrica entre o interior da membrana, com $\epsilon_p = 2$, e o interior do poro, onde $\epsilon_w = 80$, o valor de ϕ_{out} vai ser praticamente independente de κ . Assim, podemos considerar uma vez mais as condições de contorno de um condutor ideal para obtermos este potencial eletrostático. Procedendo de uma forma similar àquela utilizada para a obtenção de ϕ_{in} , encontramos que para a região $\rho > a$ o potencial é dado por

$$\phi_{out}(z, \rho; z_0) = \frac{4q}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n a \epsilon_w I_1(k_n a) K_0(k_n a) + \epsilon_p I_0(k_n a) K_1(k_n a)} \frac{K_0(k_n \rho) \sin(k_n z) \sin(k_n z_0)}{.} \quad (\text{A.16})$$

Calculadas todas as contribuições para o potencial eletrostático, podemos agora determinar a interação entre partículas dentro do poro. Se o canal contém N íons e resíduos carregados, a energia total de interação entre estes será dada por

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N q_i \phi^j, \quad (\text{A.17})$$

onde q_i é a carga do íon/resíduo i e ϕ^j o potencial eletrostático produzido pela partícula j na posição de i . Por fim, a descontinuidade dielétrica irá gerar uma grande penalidade energética para um íon entrar ou mover-se dentro do canal. Esta penalidade advém das interações do íon com as imagens geradas na membrana. Assim, a barreira eletrostática que um íon de carga q sente ao mover-se pelo canal é dada por

$$U(z, \rho) = \frac{q}{2\epsilon_w} \int_0^{\infty} dk \frac{J_0(k\rho) \{2\alpha^2(k) e^{-2kL} + \alpha(k)\beta(k) [e^{-2kz} + e^{2k(z-L)}]\}}{\beta^2(k) - \alpha^2(k) \exp[-2kL]} + \frac{2q(\epsilon_w - \epsilon_p)}{\epsilon_w L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{K_0(k_n a) K_1(k_n a) \sin^2(k_n z)}{\epsilon_w I_1(k_n a) K_0(k_n a) + \epsilon_p I_0(k_n a) K_1(k_n a)} + \frac{q\kappa}{2\epsilon_w}, \quad (\text{A.18})$$

tal que o último termo nesta equação é a energia de solvatação eletrostática que um íon pontual perde ao mover-se do reservatório para o poro, e é equivalente ao excesso de potencial químico resultante da blindagem do campo elétrico iônico pelo eletrólito que cerca o poro.

Referências Bibliográficas

- [1] VALENTIN, N. P. Carbon nanotubes: properties and applications. *Mater. Sci. Eng. R.*, v. 43, p. 61, 2004.
- [2] MALESCIO, G.; FRANZESE, G.; SKIBINSKY, A.; BULDYREV, S. V.; STANLEY, H. E. Liquid-liquid phase transition for an attractive isotropic potential with wide repulsive range. *Phys. Rev. E*, v. 71, p. 061504, 2005.
- [3] HOLT, J. K.; PARK, H. G.; WANG, Y. M.; STADERMANN, M.; ARTYUKHIN, A. B.; GRIGOROPOULOS, C. P.; NOY, A.; BAKAJIN, O. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, Washington, v. 312, p. 1034, 2006.
- [4] WHITBY, M.; CAGNON, L.; ANS N. QUIRKE, M. T. Enhanced fluid flow through nanoscale carbon pipes. *Nano Lett.*, v. 8, p. 2632, 2008.
- [5] QIN, X.; YUAN, Q.; ZHAO, Y.; XIE, S.; LIU, Z. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes. *Nano Lett.*, v. 11, p. 2173, 2011.
- [6] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56, 1991.
- [7] RADUSHKEVICH, L. E. The carbon structure formed by the thermic decomposition of carbon monoxide in iron vk. *Soviet Journal of Physical Chemistry*, v. 26, p. 88, 1952. Original em russo.
- [8] OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Grow.*, v. 32, p. 335, 1976.

- [9] The discovery of single-wall carbon nanotubes at IBM, 2013. Disponível em http://www.almaden.ibm.com/st/past_projects/nanotubes. Acessado online em 21 de junho de 2013.
- [10] Thomson Scientific. Web of science (isi), 2011. Disponível em <http://portal.isiknowledge.com/portal/cgi>. Acessado online em 11 de junho de 2013.
- [11] ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chem. Rev.*, v. 108, p. 5014, 2008.
- [12] PAPADOPOULOS, K. Influence of orientational ordering transition on diffusion of carbon dioxide in carbon nanopores. *J. Chem Phys.*, v. 114, p. 8139, 2001.
- [13] MAO, Z.; SINNOT, S. B. Predictions of a spiral diffusion path for nonspherical organic molecules in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 89, p. 278301, 2002.
- [14] ACKERMAN, D. M.; SKOULIDAS, A. I.; SHOLL, D. S.; JOHNSON, J. K. Diffusivities of Ar and Ne in carbon nanotubes. *Mol. Simul.*, v. 29, p. 677, 2003.
- [15] SKOULIDAS, I.; SHOLL, D. S.; JOHNSON, J. K. Adsorption and diffusion of carbon dioxide and nitrogen through single-walled carbon nanotube membranes. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 054708, 2006.
- [16] STRIOLO, A. The mechanism of water diffusion in narrow carbon nanotubes. *Nano Lett.*, v. 6, p. 633, 2006.
- [17] KHADEMI, M.; SAHIMI, M. Molecular dynamics simulation of pressure-driven water flow in silicon-carbide nanotubes. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 204509, 2011.
- [18] PRINS, M. W. J.; WELTERS, W. J. J.; WEEKAMP, J. W. Fluid control in multi-channel structures by electrocapillary pressure. *Science*, v. 291, p. 277, 2001.

- [19] HOHMANN, S.; NIELSEN, S.; AGRE, P. *Current topics in membranes: Aquaporins*. Academic Press, San Diego, 2001.
- [20] RASAIHAH, J. C.; GARDE, S.; HUMMER, G. Water in nonpolar confinement: from nanotubes to proteins and beyond. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 59, p. 713, 2008.
- [21] HILDER, T. A.; GORDON, D.; CHUNG, S. H. Computational modeling of transport in synthetic nanotubes. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v. 7, p. 702, 2011.
- [22] MASHL, R. J.; JOSEPH, S.; ALURU, N. R.; JAKOBSSON, E. Anomalously immobilized water: a new water phase induced by confinement in nanotubes. *Nano Lett.*, v. 3, p. 589, 2003.
- [23] KARNIADAKIS, G. E.; BESKOK, A.; ALURU, N. R. *Microflows and nanoflows - fundamentals and simulation*. New York: Springer Science+Business Media, Inc, 2005.
- [24] LOMBARDO, T. G.; GIOVAMBATTISTA, N.; DEBENEDETTI, O. G. Structural and mechanical properties of glassy waters in nanoscale confinement. *Farad. Disc.*, v. 141, p. 359, 2008.
- [25] KIRBY, B. J. *Micro- and nanoscale fluid mechanics: Transport in microfluidic devices*. Nova Iorque: Cambridge University Press, 2010.
- [26] STANLEY, H. E.; BULDYREV, S. V.; KUMAR, P.; MALLAMACE, F.; MAZZA, M. G.; STOKELY, K.; XU, L.; FRANZESE, G. Water in nanoconned and biological environments (plenary talk, ngai-ruocco 2009 idmracs conf.). *J. Non-Cryst. Solids*, v. 357, p. 629, 2011.
- [27] WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, v. 442, p. 368, 2006.

- [28] SQUIRES, T. M.; QUAKE, S. R. Microfluidics: fluid physics at the the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.*, v. 77, p. 977, 2005.
- [29] D, C.-T.; GROSSMAN, J. C. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano Lett.*, v. 12, p. 3602, 2012.
- [30] CHERUKURI, P.; BACHILO, S. M.; LITOVSKY, S. H.; R, B, W. Near-infrared fluorescence microscopy of single-walled carbon nanotubes in phagocytic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 126, p. 15638, 2004.
- [31] BIANCO, A.; KOSTARELOS, K.; PARTIDOS, C.; PRATO, M. Biomedical applications of functionalized carbon nanotubes. *Chem. Comm.*, v. Dez., p. 571, 2005.
- [32] LIN, Y.; TAYLOR, S.; HUAPING, L.; *ET AL.* Advances toward bioapplications of carbon nanotubes. *J. Mat. Chem.*, v. 15, p. 527, 2004.
- [33] PANTAROTTO, D.; BRIAND, J. P.; PRATO, M.; BIANCO, A. Translocation of bioactive peptides across cell membranes by carbon nanotubes. *Chem. Comm.*, v. Jan., p. 7, 2004.
- [34] HOEBEKE, J.; GRAFF, R.; JP, J. P. B.; *ET AL.* Synthesis, structural characterization, and immunological properties of carbon nanotubules functionalized with peptides. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, p. 6160, 2003.
- [35] SINGH, R.; *ET AL.* Binding and condensation of plasmid dna onto functionalized carbon nanotubes: toward the construction of nanotube-based gene delivery vectors. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 127, p. 4388, 2005.
- [36] GAO, H.; KONG, Y.; CUI, D. Spontaneous insertion of dna oligonucleotides into carbon nanotubes. *Nano Lett.*, v. 3, p. 471, 2003.
- [37] ELIMELECH, M.; PHILIP, W. A. The future of seawater desalination: energy, technology and the enviroment. *Science*, v. 333, p. 712, 2011.

- [38] GUILLOT, B. A reappraisal of what we learnt during three decades of computer simulations on water. *L. Mol. Liq.*, v. 101, p. 219, 2002.
- [39] CHAPLIN, M. Water: structure and science, 2011. Disponível em <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>. Acessado online em 11 de junho de 2013.
- [40] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [41] WALLQVIST, A.; MOUNTAIN, R. D. Molecular models of water: Derivation and description. *Rev. Comp. Chem.*, v. 13, p. 183, 1999.
- [42] JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 102, p. 6665, 2005.
- [43] LEVIN, Y. Electrostatics of ions inside the nanopores and trans-membrane channels. *Europhys. Lett.*, v. 76, p. 163, 2006.
- [44] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; COLLA, T.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic and dynamic anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 084505, 2006.
- [45] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P. A.; COLLA, T.; BARBOSA, M. C. Structural anomalies for a three dimensional isotropic core-softened potential. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 124503, 2006.
- [46] BARRAZ JR, N. M.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic and structural anomalies for shoulder-like potentials. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 094504, 2009.
- [47] DA SILVA, J.; SALCEDO, E.; DE OLIVEIRA, A. B.; BARBOSA, M. C. Effects of the attractive interactions in the thermodynamic, dynamic and structural anomalies of a two length scale potential. *J. Chem. Phys.*, v. 133, p. 244506, 2010.

- [48] Imagem retirada de <http://www.centriotherapeutics.com/node/12>. Acessado online em 15 de julho de 2013.
- [49] HILLE, B. *Ion channels of excitable membranes (third ed.)*. Sunderland: Mass: Sinauer Associates, 2001.
- [50] DOYLE, D. A.; CABRAL, J. M.; PFUETZNER, R. A.; KUO, A.; GULBIS, J. M.; COHEN, S. L.; CHAIT, B. T.; MACKINNON, R. The structure of the potassium channel: Molecular basis of k^+ conduction and selectivity. *Nature*, v. 280, p. 5360, 1998.
- [51] ROUX, B.; BERNECHE, S. Energetics of ion conduction through the k^+ channel. *Nature*, v. 414, p. 73, 2001.
- [52] HARRIS, P. J. F. *Carbon nanotubes and related structures: new materials of the twenty-first century*. Nova Iorque: Cambridge University Press, 1999.
- [53] SHI, X.; KONG, Y.; GAO, H. Coarse grained molecular dynamics and theoretical studies of carbon nanotubes entering cell membranes. *Acta Mech. Sin.*, v. 24, p. 161, 2008.
- [54] HILDER, T. A.; GORDON, D.; CHUNG, S. H. Synthetic chloride-selective carbon nanotubes examined by using molecular and stochastic dynamics. *Biophys. J.*, v. 99, p. 1734, 2010.
- [55] BEU, T. A. Molecular dynamics simulations of ion transport through carbon nanotubes. i. influence of geometry, ion specificity, and many-body interactions. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 164513, 2010.
- [56] ROUX, B. Valence selectivity of the gramicidin channel: A molecular dynamics free energy perturbation study. *Biophys. J.*, v. 71, p. 3177, 1996.

- [57] EDWARDS, S.; CORRY, B.; KUYUCAK, S.; CHUNG, S. H. Continuum electrostatics fails to describe ion permeation in the gramicidin channel. *Biophys. J.*, v. 83, p. 1348, 2002.
- [58] ROUX, B.; ALLEN, T. W.; BERNÈCHE, T. W.; IM, W. Theoretical and computational models of biological ion channels. *Q. Rev. Biophys.*, v. 37, p. 15, 2004.
- [59] CHEN, X.; ZHANG, S.; DIKIN, D. A.; DING, W.; ; RUOFF, R. S. Mechanics of a carbon nanocoil. *Nano Lett.*, v. 3, p. 1299, 2003.
- [60] MAJUMDER, M.; ZHAN, X.; ANDREWS, R.; ; HINDS, B. J. Voltage gated carbon nanotube membranes. *Langmuir*, Washington, v. 23, p. 8624, 2007.
- [61] HILDER, T. A.; GORDIN, D.; CHUNG, S. H. Synthetic cation-selective nanotube: Permeant cations chaperoned by anions. *J. Chem. Phys.*, v. 134, p. 045103, 2011.
- [62] LEVITT, D. G. Modeling of ion channels. *J. Gen. Physiol.*, v. 113, p. 789, 1999.
- [63] ROUX, B. Theoretical and computational models of ion channels. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, v. 12, p. 182, 2002.
- [64] ANDERSEN, O. S.; KOEPPE, R. E.; ROUX, B. Gramicidin channels. *IEEE Trans. Nanobiosci.*, v. 4, p. 10, 2005.
- [65] AKSIMENTIEV, A.; SCHULTEN, K. Imaging α -hemolysin with molecular dynamics: Ionic conductance, osmotic permeability, and the electrostatic potential map. *Biophys. J.*, v. 88, p. 3745, 2005.
- [66] JENSENA, M. A.; BORHANIA, D. W.; LINDORFF-LARSEN, K.; MARAGAKISA, P.; JOGINIA, V.; EASTWOODA, M. P.; DRORA, R. O.; SHAW, D. E. Principles of conduction and hydrophobic gating in K^+ channels. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 107, p. 5833, 2010.

- [67] SHAW, D. E.; MARAGAKIS, P.; LINDORFF-LARSEN, K.; PIANA, S.; AN M. P. EASTWOOD, R. O. D.; BANK, J. A.; JUMPER, J. M.; SALMON, J. K.; SHAN, Y.; WRIGGERS, W. Atomic-level characterization of the structural dynamics of proteins. *Science*, v. 330, p. 341, 2010.
- [68] ALLEN, T. W.; ANDERSEN, O. S.; ROUX, B. Ion permeation through a narrow channel: Using gramicidin to ascertain all-atom molecular dynamics potential of mean force methodology and biomolecular force fields. *Biophys. J.*, v. 90, p. 3447, 2006.
- [69] ALLEN, T. W.; ANDERSEN, O. S.; ROUX, B. Molecular dynamics?potential of mean force calculations as a tool for understanding ion permeation and selectivity in narrow channels. *Biophys. Chem.*, v. 124, p. 251, 2006.
- [70] INGÓLFSSON, H. I.; LI, Y.; VOSTRIKOV, V. V.; GU, H.; HINTON, J. F.; II, R. E. K.; ROUX, B.; ; ANDERSEN, O. S. Gramicidin a backbone and side chain dynamics evaluated by molecular dynamics simulations and nuclear magnetic resonance experiments. i: Molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 7417, 2011.
- [71] BAER, M. D.; MUNDY, C. J. Toward an understanding of the specific ion effect using density functional theory. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 2, p. 1088, 2011.
- [72] LEVIN, Y.; DOS SANTOS, A. P.; DIEHL, A. Ions at the air-water interface: An end to a hundred-year-old mystery? *Phys. Rev. Lett.*, v. 103, p. 257802, 2009.
- [73] DOS SANTOS, A. P.; DIEHL, A.; LEVIN, Y. Surface tensions, surface potentials, and the hofmeister series of electrolyte solutions. *Langmuir*, v. 26, p. 10778, 2010.
- [74] MOY, G.; CORRY, B.; KUYUCAK, S.; CHUNG, S. H. Tests of continuum theories as models of ion channels. i. poisson-boltzmann theory versus brownian dynamics. *Biophys. J.*, v. 78, p. 2349, 2000.

- [75] CORRY, B.; KUYUCAK, S.; CHUNG, S. H. Tests of continuum theories as models of ion channels. ii. poisson-nernst-planck theory versus brownian dynamics. *Biophys. J.*, v. 78, p. 2364, 2000.
- [76] IM, W.; SEEFELD, S.; ROUX, B. A grand canonical monte carlo?brownian dynamics algorithm for simulating ion channels. *Biophys. J.*, v. 79, p. 788, 2000.
- [77] CARR, R.; COMER, J.; GINSBERG, M. D.; AKSIMENTIEV, A. Atoms-to-microns model for small solute transport through sticky nanochannels. *Lab on a chip*, v. 11, p. 3766, 2011.
- [78] EISENBERG, R. S. Computing the field in proteins and channels. *J. Membr. Biol.*, v. 171, p. 1, 1999.
- [79] LUCHINSKY, D. G.; TINDJONG, R.; KAUFMAN, I.; MCCLINTOCK, P. V. E.; EISENBERG, R. S. Self-consistent analytic solution for the current and the access resistance in open ion channels. *Phys. Rev. E*, v. 80, p. 021925, 2009.
- [80] HEFFELFINGER, G. S.; Van Smol, F. Diffusion in lennard-jones fluids using dual control grand canonical molecular dynamics simulation (dcv-gcmd). *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 7548, 1994.
- [81] THOMPSON, A. P.; FORD, D. M.; HEFFELFINGER, G. S. Direct molecular simulation of gradient-driven diffusion. *J. Chem. Phys.*, v. 109, p. 6406, 1998.
- [82] KETCHEM, R. R.; ROUX, B.; CROSS, T. A. High-resolution polipeptide structure structure in a lamellar phase lipid environment from solid state nmr derived orientational constraints. *Prot. Sci.*, v. 5, p. 1655, 1997.
- [83] Jmol: an open-source java viewer for chemical structures in 3d. Disponível on-line em jmol.org/.
- [84] SARGES, R.; WITKOP, B. Gramicidin a. v. the structure of valine- and isoleucine-gramicidin a. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 87, p. 2011, 1965.

- [85] URRY, D. W.; PRASAD, K. U.; TRAPANE, T. L. Location of monovalent cation binding sites in the gramicidin channel. *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, v. 79, p. 390, 1982.
- [86] URRY, D. W.; TRAPANE, T. L.; VENKATACHALAM, C. M.; MCMICHENS, R. B. Ion interactions at membranous polypeptide sites using nuclear magnetic resonance: determining rate and binding constants and bind locations. *Methods Enzymol.*, v. 171, p. 286, 1989.
- [87] OLAH, G. A.; HUANG, H. W.; LIU, W.; WU, Y. Location of ion-binding sites in the gramicidin channel by x-ray diffraction. *J. Mol. Biol.*, v. 218, p. 847, 1991.
- [88] N. JING, K. U. P.; URRY, D. W. The determination of binding constants of micellar-packaged gramicidin a by ^{13}C -and ^{23}Na -nmr. *Biochim. et Biophys. Acta*, v. 1238, p. 1, 1995.
- [89] TIAN, F.; CROSS, T. A. Cation transport: An exemple of structural based selectivity. *J. Mol. Biol.*, v. 285, p. 1993, 1999.
- [90] LEVITT, D. G.; ELIAS, S. R.; HAUTMANN, J. M. Number of water molecules coupled to the transport of sodium, potassium and hydrogen ions via gramicidin, nonactin and valinomycin. *Biochim. Biophys. Acta*, v. 512, p. 436, 1978.
- [91] ANDERSEN, O. S. Gramicidin channels. *Annu. Rev. Physiol.*, v. 46, p. 531, 1984.
- [92] NEHER, E.; AND. G. EISENMAN, J. S. Ionic selectivity, saturation and block in gramicidin A channels. II saturation behavior of single channels conductances and evidence for the existence of multiple binding sites in the channel. *J. Membrane Biol.*, v. 40, p. 97, 1978.
- [93] COLE, C. D.; FROST, A. S.; THOMPSON, N.; COTTEN, M.; CROSS, T. A.; BUSATH, D. D. Noncontact dipole effects on channel permeation. vi. 5f- and 6f-trp gramicidin channel currents. *Byophys. Journal*, v. 83, p. 1974, 2002.

- [94] BUSATH, D. D.; THULIN, C. D.; HENDERSHOT, R. W.; PHILLIPS, L. R.; MAUGHAN, P.; COLE, C. D.; BINGHAM, N. C.; MORRISON, S.; BAIRD, L. C.; HENDERSHOT, R. J.; COTTEN, M.; CROSS, T. A. Noncontact dipole effects on channel permeation. i. experiments with (5f-indole)trp13 gramicidin a channels. *Biophys. Journal*, v. 75, p. 2830, 1998.
- [95] BECKER, M. D.; II, R. E. K.; ANDERSEN, O. S. Amino acid substitutions and ion channel function: model-dependent conclusion. *Biophys. J.*, v. 62, p. 25, 1992.
- [96] CÁRDENAS, A. E.; COALSON, R. D.; KURNIKOVA, M. G. Three-dimensional poisson-nerst-planck theory studies: influence of membrane electrostatics on gramicidin a channel conductance. *Biophys. Journal*, v. 79, p. 80, 2000.
- [97] Imagem retirada de <https://www.llnl.gov/str/JanFeb06/Schwegler.html>. Acessado online em 21 de junho de 2013.
- [98] LIU, L.; CHEN, S. H.; FARAONE, A.; YEN, C. W.; MOU, C. Y. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 117802, 2005.
- [99] MALLAMACE, F.; BRANCA, C.; CORSARO, C.; LEONE, N.; SPOOREN, J.; STANLEY, H. E.; CHEN, S. H. Dynamical crossover and breakdown of the stokes?einstein relation in confined water and in methanol-diluted bulk water. *J. Phys. Chem. B*, v. 114, p. 1870, 2010.
- [100] CHEN, S. H.; MALLAMACE, F.; MOU, C. Y.; BROCCIO, M.; CORSARO, C.; FARAONE, A.; LIU, L. The violation of the stokes?einstein relation in supercooled water. *Proc. Ntl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 103, p. 12974, 2006.
- [101] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Translational and rotational diffusion in stretched water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 101, p. 159, 2002.

- [102] NETZ, P. A.; STARR, F. W.; BARBOSA, M. C.; STANLEY, H. E. Relation between structural and dynamical anomalies in supercooled water. *Physica A*, Amsterdam, v. 314, p. 470, 2002.
- [103] ROVERE, M.; GALLO, P. Effects of confinement on static and dynamical properties of water. *Eur. Phys. J. E*, v. 12, p. 77, 2003.
- [104] BROVCHENKO, I.; GEIGER, A.; OLEINIKOVA, A.; PASCHEK, D. Phase coexistence and dynamic properties of water in nanopores. *Eur. Phys. J. E*, v. 12, p. 69, 2003.
- [105] GIOVAMBATTISTA, N.; ROSSKY, P. J.; DEBENEDETTI, P. G. Phase transitions induced by nanoconfinement in liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 050603, 2009.
- [106] HAN, S.; CHOI, M. Y.; KUMAR, P.; STANLEY, H. E. Phase transitions in confined water nanofilms. *Nature Phys.*, v. 6, p. 685, 2010.
- [107] DE LOS SANTOS, F.; FRANZESE, G. Understanding diffusion and density anomaly in a coarse-grained model for water confined between hydrophobic walls. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 14311, 2011.
- [108] GALLO, P.; ROVERE, M.; CHEN, S.-H. Water confined in mcm-41: a mode coupling theory analysis. *J. Phys.: Cond. Matt.*, v. 24, p. 064109, 2012.
- [109] STREKALOVA, E. G.; MAZZA, M. G.; STANLEY, H. E.; FRANZESE, G. Hydrophobic nanoconfinement suppresses fluctuations in supercooled water. *J. Phys.: Cond. Matt.*, v. 24, p. 064111, 2012.
- [110] DE LA LLAVE, E.; MOLINERO, V.; SCHELIS, D. A. Water filling of hydrophilic nanopores. *J. Chem. Phys.*, v. 133, p. 034513, 2010.
- [111] DE LA LLAVE, E.; MOLINERO, V.; SCHELIS, D. A. Role of confinement and surface affinity on filling mechanisms and sorption hysteresis of water in nanopores. *J. of Phys. Chem. C*, v. 116, p. 1833, 2012.

- [112] ZANGI, R.; MARK, A. E. Monolayer ice. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 025502, 2003.
- [113] ZANGI, R.; MARK, A. E. Bilayer ice and alternate liquid phases of confined water. *J. Chem. Phys.*, v. 119, p. 1694, 2003.
- [114] KOGA, K.; GAO, G. T.; TANAKA, H.; ZENG, X. C. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature*, v. 412, p. 802, 2001.
- [115] KOGA, K.; GAO, G. T.; TANAKA, H.; ZENG, X. C. How does water freeze inside carbon nanotubes? *Physica A*, v. 314, p. 462, 2002.
- [116] MALLAMACE, F.; CORSARO, C.; BAGLIONI, P.; FRATINI, E.; CHEN, S.-H. The dynamical crossover phenomenon in bulk water, confined water and protein hydration water. *J. Phys.: Cond. Matt.*, v. 24, p. 064103, 2012.
- [117] GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R.; BARTKOWIAK, M. S. Phase separation in confined systems. *Rep. Prog. Phys.*, v. 62, p. 1573, 1999.
- [118] GORDILLO, M. C.; MARTÍ, J. Hydrogen bond structure of liquid water confined in nanotubes. *J. Chem. Phys. Lett.*, v. 329, p. 341, 2000.
- [119] KYAKUNO, H.; MATSUDA, K.; YAHIRO, H.; INAMI, Y.; FUKUKO, T.; MIYATA, Y.; YANAGI, K.; KATAURA, H.; SAITO, T.; YUMURA, M.; IIJIMA, S. Confined water inside single-walled carbon nanotubes: Global phase diagram and effect of finite length. *J. Chem. Phys.*, v. 134, p. 244501, 2011.
- [120] MAJUMDER, M.; CHOPRA, N.; ANDREWS, R.; HINDS, B. J. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes. *Nature*, v. 438, p. 44, 2005.
- [121] THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. *Nano Lett.*, v. 8, p. 2788, 2008.
- [122] THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H. Water flow in carbon nanotubes: Transition to subcontinuum transport. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 184502, 2009.

- [123] YE, H.; ZHANG, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. Nanoconfinement induced anomalous water diffusion inside carbon nanotubes. *Microfluid. Nanofluid.*, v. 10, p. 1359, 2011.
- [124] FARIMANI, A. B.; ALURU, N. R. Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: From fickian to ballistic motion. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 12145, 2011.
- [125] ZHENG, Y.; YE, H.; ZHANG, Z.; ZHANG, H. Water diffusion inside carbon nanotubes: mutual effects of surface and confinement. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, p. 964, 2012.
- [126] LIU, Y. C.; SHEN, J. W.; GUBBINS, K. E.; MOORE, J. D.; WU, T.; WANG, Q. Diffusion dynamics of water controlled by topology of potential energy surface inside carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 77, p. 125438, 2008.
- [127] NANOK, T.; ARTRITH, N.; PANTU, P.; BOPP, P. A.; LIMTRAKUL, J. Structure and dynamics of water confined in single-wall nanotubes. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, p. 2103, 2009.
- [128] LIU, Y.; WANG, Q.; ZHANG, L. Fluid structure and transport properties of water inside carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 234701, 2005.
- [129] MUKHERJEE, B.; MAITI, P. K.; DASGUPTA, C.; SOOD, A. K. Strong correlations and fickian water diffusion in narrow carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.*, v. 126, p. 124704, 2007.
- [130] SU, J.; GUO, H. Effect of nanotube-length on the transport properties of single-file water molecules: Transition from bidirectional to unidirectional. *J. Chem. Phys.*, v. 134, p. 244513, 2011.
- [131] FALK, K.; SEDLMEIER, F.; JOLY, L.; NETZ, R. R.; BOCQUET, L. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: Superlubricity versus curvature dependent friction. *Nano Lett.*, v. 10, p. 4067, 2010.

- [132] KOLESNIKOV, A. I.; LONG, C. K.; DE SOUZA, N. R.; BURNHAM, C. J.; MORAVSKY, A. P. Anomalously soft dynamics of water in carbon nanotubes. *Physica B*, Amsterdam, v. 385, p. 272, 2006.
- [133] KOLESNIKOV, A. I.; ZANOTTI, J. M.; LOONG, C. K.; THIYAGARAJAN, P. Anomalously soft dynamics of water in a nanotube: a revelation of nanoscale confinement. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 035503, 2003.
- [134] ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. Influence of water model and nanotube rigidity on the density of water in carbon nanotubes. *Chem. Eng. Sci.*, v. 63, p. 2793, 2008.
- [135] WANG, J.; ZHU, Y.; ZHOU, J.; LU, X. H. Diameter and helicity effects on static properties of water molecules confined in carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 6, p. 829, 2004.
- [136] ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M.; MITTAL, J. Excess-entropy-based anomalies for a waterlike fluid. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 244502, 2006.
- [137] MITTAL, J.; ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M. Quantitative link between single-particle dynamics and static structure of supercooled liquids. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 18147, 2006.
- [138] MITTAL, J.; ERRINGTON, J. R.; TRUSKETT, T. M. Relationship between thermodynamics and dynamics of supercooled liquids. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 076102, 2006.
- [139] KREKELBERG, W. P.; MITTAL, J.; GANESAN, V.; TRUSKETT, T. M. Structural anomalies of fluids: Origins in second and higher coordination shells. *Phys. Rev. E*, v. 77, p. 041201, 2008.
- [140] XU, L.; BULDYREV, S. V.; GIOVAMBATTISTA, N.; ANGELL, C. A.; STANLEY, H. E. A monatomic system with a liquid-liquid critical point and two distinct glassy states. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 054505, 2009.

- [141] JAGLA, E. A. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 8980, 1999.
- [142] YAN, Z.; BULDYREV, S. V.; GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H. E. Structural order for one-scale and two-scale potentials. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 130604, 2005.
- [143] XU, L.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S. H.; POOLE, P.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 102, p. 16558, 2005.
- [144] POOLE, P. H.; SCIORTINO, F.; ESSMANN, U.; STANLEY, H. E. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, v. 360, p. 324, 1992.
- [145] KROTT, L.; BARBOSA, M. C. Anomalies in a waterlike model confined between plates. *J. Chem. Phys.*, v. 138, p. 084505, 2013.
- [146] STREKALOVA, E. G.; CORRADINI, D.; MAZZA, M.; BULDYREV, S.; GALLO, P.; FRANZESE, G.; STANLEY, H. Effect of hydrophobic environments on the hypothesized liquid-liquid critical point of water. *J. Bio. Phys.*, v. 38, p. 97, 2012.
- [147] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 1087, 1953.
- [148] NORMAN, G. E.; FILINOV, V. S. Investigations of phase transitions by a monte carlo method. *High Temp. (URSS)*, v. 7, p. 216, 1969.
- [149] VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids i: Thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, v. 159, p. 98, 1967.
- [150] VERLET, L. Computer 'experiments' on classical fluids ii: Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, v. 165, p. 201, 1968.

- [151] SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculations of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, v. 76, p. 637, 1982.
- [152] WIENER, N. Differential space. *J. Math. and Phys.*, v. 2, p. 131, 1923.
- [153] ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, v. 72, p. 2384, 1980.
- [154] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press, 2002.
- [155] NOSE, S. A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, v. 52, p. 255, 1984.
- [156] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A.*, v. 31, p. 1695, 1985.
- [157] HOOVER, W. G. Constant pressure equations of motion. *Phys. Rev. A.*, v. 34, p. 2499, 1986.
- [158] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Crystal structure and pair potentials: a molecular dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 1196, 1980.
- [159] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, v. 52, p. 7182, 1981.
- [160] LUPOWSKI, M.; VAN SMOL, F. Computer simulations of fluids interacting with fluctuating walls. *J. Chem. Phys.*, v. 93, p. 737, 1990.
- [161] THOMPSON, A. P.; G, S. H. Direct molecular simulation of gradient-driven diffusion of large molecules using constant pressure. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 10693, 1999.

- [162] PAPADOPOULOS, A.; BECKER, E. D.; LUPOWSKI, M.; Van Smol, F. Molecular dynamics and monte carlo simulations in the grand canonical ensemble: local versus global control. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 4897, 1993.
- [163] BORDIN, J. R. *Dinâmica molecular grande canônica de fluidos complexos*. Agosto 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - Realizada sobre a orientação de A. Diehl — Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil, Agosto 2010.
- [164] FRINK, L. J. D.; THOMPSON, A.; SALINGER, A. G. Applying molecular theory to steady-state diffusing systems. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 7564, 2000.
- [165] MACELROY, J. M. D. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of diffusion and flow in thin microporous membranes. *J. Chem. Phys.*, v. 101, p. 5274, 1994.
- [166] SUNDERRAJAN, S.; HALL, C. K.; FREEMAN, B. D. Estimation of mutual diffusion coefficients in polymer/penetrant systems using nonequilibrium molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, v. 105, p. 1621, 1996.
- [167] TRAVIS, K. P.; GUBBINS, K. E. Combined diffusive and viscous transport of methane in a carbon slit pore. *Mol. Simul.*, v. 25, p. 209, 2000.
- [168] DUREN, T.; KEILA, F. J.; SEATON, N. A. Composition dependent transport diffusion coefficients of ch₄/cf₄ mixtures in carbon nanotubes by non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Chem. Eng. Sci.*, v. 57, p. 1343, 2002.
- [169] NAGUMO, R.; TAKABA, H.; NAKAO, S. A methodology to estimate transport diffusivities in "single-file" permeation through zeolite membranes using molecular simulations. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 40, p. 1045, 2010.
- [170] HEFFELFINGER, G. S.; FORD, D. M. Massively parallel dual control volume grand canonical molecular dynamics with ladder i: Gradient driven diffusion in Lennard-Jones fluids. *Mol. Phys.*, v. 94, p. 659, 1998.

- [171] HEFFELFINGER, G. S.; FORD, D. M. Massively parallel dual control volume grand canonical molecular dynamics with ladera ii: Gradient driven diffusion trough polymers. *Mol. Phys.*, v. 94, p. 673, 1998.
- [172] POHL, P. I.; HEFFELFINGER, G. S. Massively parallel molecular dynamics simulation of gas permeation across porous silica membranes. *J. Membrane Sci.*, v. 155, p. 1, 1999.
- [173] HORSCH, M.; VRABEC, J. Grand canonical steady-state simulation of nucleation. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 184104, 2009.
- [174] RAGHUNATHAN, A. V.; ALURU, N. R. Self-consistent molecular dynamics formulation for electric-field-mediated electrolyte transport through nanochannels. *Phys. Rev. E*, v. 76, p. 011202, 2007.
- [175] EWALD, P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, v. 369, p. 253, 1921.
- [176] HEYS, D. M.; CLARKE, J. H. R.; BARBER, M. Molecular dynamics computer simulation of surface properties of crystalline potassium chloride. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, v. 73, p. 1485, 1977.
- [177] GRZYBOWKI, A.; GWÓŹDŹ, E.; BRÓDKA, A. Ewald summation of electrostatic interactions in molecular dynamics of a three-dimensional system with periodicity in two direction. *Phys. Rev. B*, v. 61, p. 6706, 2000.
- [178] YANG, W.; JIN, X.; LIAO, Q. Ewald summation for uniformly charged surface. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 2, p. 1618, 2006.
- [179] BALLENEGGER, V.; ARNOLD, A.; CERDÀ, J. J. Simulations of non-neutral slab systems with long-range electrostatic interactions in two-dimensional periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 94107, 2009.

- [180] BERKOWITZ, M. L.; YEH, I. Ewald summation for systems with slab geometry. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 3155, 1999.
- [181] RAGHUNATHAN, A.; JOSEPH, S. Calculations of long range interaction in 3d systems with reduced periodicity, 2002. Disponível em <http://web.mse.uiuc.edu/courses/mse485/projects/2002/team1/Ewald3.html>. Acessado online em 23 de junho de 2010.
- [182] PHILIBERT, J. One and half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond. *Diffusion Fundamentals*, v. 2, p. 11, 2005.
- [183] FICK, A. Über diffusion. *Ann. der. Physik*, v. 94, p. 59, 1855.
- [184] BERG, H. *Random walks in biology*. Boston: Princeton, 1977.
- [185] SUTERA, S. P. The history of poiseuille's law. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, v. 25, p. 1, 1993.
- [186] AN M. O. COPPENS, K. M. Knudsen self- and fickian diffusion in rough nanoporous media. *J. Chem. Phys.*, v. 119, p. 2801, 2003.
- [187] ALLEN, T. W.; BASTUG, T.; KUYUCAK, S.; ; CHUNG, S. Gramicidin a channel as a test ground for molecular dynamics force fields. *Biophys. J.*, v. 84, p. 2159, 2003.
- [188] SCHAGINA, L. V.; GRINFELDT, A. E.; LEV, A. A. Interaction of cation fluxes in gramicidin a channels in lipid bilayer membranes. *Nature*, v. 273, p. 243–245, 1978.
- [189] BORDIN, J. R.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C.; LEVIN, Y. Ion fluxes through nanopores and transmembrane channels. *Phys. Rev. E*, v. 85, p. 031914, 2012.
- [190] NETZ, P. A.; RAYMUNDI, J. F.; CAMERA, A. S.; BARBOSA, M. C. Dynamic anomalies of fluids with isotropic doubled-ranged potential. *Physica A*, Amsterdam, v. 342, p. 48, 2004.

- [191] DE OLIVEIRA, A. B.; SALCEDO, E.; CHAKRAVARTY, C.; BARBOSA, M. C. Entropy, diffusivity and the energy landscape of a water-like fluid. *J. Chem. Phys.*, v. 132, p. 234509, 2010.
- [192] LEVITT, D. G. Dynamics of a single-file pore. *Phys. Rev. A*, v. 8, p. 3050, 1973.
- [193] PIKUNIC, J.; GUBBINS, K. E. Molecular dynamics simulations of simple fluids confined in realistic models of nanoporous carbons. *Eur. Phys. J. E*, v. 12, p. 35, 2003.
- [194] DE LOS SANTOS, F.; FRANZESE, G. Relations between the diffusion anomaly and cooperative rearranging regions in a hydrophobically nanoconfined water monolayer. *Phys. Rev. E*, v. 85, p. 010602, 2012.
- [195] KUMAR, H.; MUKHERJEE, B.; LIN, S.-T.; DASGUPTA, C. Thermodynamics of water entry in hydrophobic channels of carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.*, v. 134, p. 124105, 2011.
- [196] PASCAL, T. A.; GODDARD, W. A.; JUNG, Y. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 108, p. 11794, 2011.
- [197] BORDIN, J. R.; DE OLIVEIRA, A. B.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. Diffusion enhancement in core-softened fluid confined in nanotubes. *J. Chem. Phys.*, v. 137, p. 084504, 2012.
- [198] KELL, G. S. Precise representation of volume properties of water at one atmosphere. *Chem. Eng. Data*, v. 12, p. 66, 1967.
- [199] ANGELL, C. A.; FINCH, E. D.; BACH, P. Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and at 20°C. *J. Chem. Phys.*, v. 65, p. 3063, 1976.

- [200] BORDIN, J. R.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. Relation between flow enhancement factor and structure for core-softened fluids inside nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, v. 117, p. 7047, 2013.
- [201] DE OLIVEIRA, A. B.; NETZ, P.; BARBOSA, M. C. An ubiquitous mechanism for water-like anomalies. *Europhys. Lett.*, v. 85, p. 36001, 2009.
- [202] BORDIN, J. R.; SOARES JR, J. S.; DIEHL, A.; BARBOSA, M. C. Enhanced flow of core-softened fluids through nanotubes. Submetido para *Phys. Rev. Lett.*. Manuscrito disponível em <http://arxiv.org/abs/1307.3238>.
- [203] PIVETTA, M. O lado esquisito da água. *Pesquisa Fapesp*, v. 209, p. 50, 2013.
- [204] LAMOUREUX, G.; ROUX, B. Modeling induced polarization with classical drude oscillators: Theory and molecular dynamics simulation algorithm. *J. Chem. Phys.*, v. 119, p. 3025, 2003.
- [205] JIANG, W.; HARDY, D. J.; PHILLIPS, J. C.; MACKERREL, A. D.; SCHULTEN, K.; ROUX, B. High-performance scalable molecular dynamics simulations of a polarizable force field based on classical drude oscillators in namd. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 2, p. 87, 2011.
- [206] LIMBACH, H. J.; ARNOLD, A.; MANN, B. A.; ; HOLM, C. Espresso - an extensible simulation package for research on soft matter systems. *Comput. Phys. Commun.*, v. 174, p. 704, 2006.
- [207] BORDIN, J. R.; PODGORNIK, R.; HOLM, C. Influence of static polarization in counterions distribution near charged surfaces: a coarse-grained molecular dynamics study. Em elaboração.
- [208] KROTT, L.; BORDIN, J. R. Dynamical and structural properties of a core-softened fluid confined between fluctuating and fixed walls, 2013. Submetido. Manuscrito disponível em <http://arxiv.org/abs/1306.3491>.