

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

Patricia Ternes Dallagnollo

**ESCOAMENTO DE UM FLUIDO TIPO-ÁGUA NANOCONFINADO**

Porto Alegre(RS)

2018

Patricia Ternes Dallagnollo

## **ESCOAMENTO DE UM FLUIDO TIPO-ÁGUA NANOCONFINADO**

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

Porto Alegre(RS)

2018

*Dedico este trabalho a todas as mulheres.*

**Mulher pode e vai.**

(Presidenta Dilma Rousseff)

# Agradecimentos

À minha orientadora, Marcia Barbosa, que possibilitou quatro anos de muito aprendizado em uma das melhores universidades do Brasil.

Aos professores, terceirizados e técnicos que contribuíram para a minha formação.

Ao CNPq pela oportunidade, e pelo financiamento.

Ao meu coorientador, Evy Salcedo, que participou da minha formação desde a graduação, e que é um dos grandes responsáveis por todas as minhas conquistas acadêmicas.

Aos amigos do grupo de fluidos complexos, Bruno, Eliz e Cris, pelas importantes discussões científicas e políticas, além dos diversos momentos de muita risada, e dos vários litros de café compartilhados.

Às minhas futuras madrinhas, Tássylla e Márcia, por todo amor e apoio.

Aos amigos, Victor e Ana, que me ensinaram que família é muito mais que um laço sanguíneo.

À minha esposa, Grasielle, que compartilhou a vida comigo nos últimos anos e que é responsável por fazer muitos sonhos se tornarem belas realidades.

À minha mãe, Ione, e ao meu irmão, Rodrigo, por terem me apoiado em cada etapa desses dez anos de formação.

A todos, meu muito obrigada!

# Resumo

Nesta tese, estudamos o comportamento de um fluido tipo-água nanoconfinado entre placas paralelas rugosas e termalizadas. Primeiro analisamos o comportamento do diagrama de fases temperatura versus densidade desse sistema. Encontramos que o fluido se estrutura em camadas, sendo o número de camadas relacionado com o grau de confinamento. Mudanças no número de camadas também estão associadas com transições de fases de primeira ordem das camadas de contato. A estrutura, as regiões de transições de fases e os pontos críticos encontrados, são afetados pela estrutura das placas. De posse do diagrama de fases do sistema em equilíbrio, estudamos o comportamento desse fluido fora do equilíbrio. Observamos que para um regime de velocidade de escoamento muito baixa o fluido permanece com a estrutura idêntica a estrutura de equilíbrio. Para velocidades de escoamentos grandes observamos que as camadas centrais são destruídas passando a apresentar um comportamento tipo *bulk*. As camadas de contato apresentam uma estrutura diferente do observado para baixas velocidades, sendo consideradas em fase líquidas. Esse comportamento foi observado para densidades e temperaturas distintas. Nesse regime de escoamento a condição de não-deslizamento não é cumprida. Determinamos através de uma análise média de movimento que toda a camada adjacente à placa se move em relação à ela.

# Abstract

In this thesis we study the behavior of a waterlike fluid nanoconfined between rough and thermalized parallel plates. First, we analyzed the temperature versus density phase diagram of this system. We found that the fluid is structured in layers, and that number of layers is related with the degree of confinement. Changes in the number of layers are also associated with first order phase transitions. The structure, the transitions phase regions and the critical points, are affected by the plates structure. With the phase diagram of the equilibrium system, we studied the behavior of this fluid in a non-equilibrium system. We observed that for a very low velocity regime of flow the fluid structure is identical to the structure in equilibrium state. For high flow velocities we observed that the central layers are destroyed and start to present a bulk-like behavior. The contact layers present a different structure of the observed for low velocities, been considered in liquid phase. This behavior was observed for distinct densities and temperatures. In this flow regime the no-slip condition is not fulfilled. We determined, by an average analyze of the movement, that the contact layer move in relation to plate.

# Lista de Figuras

1.1	Representação de uma molécula de água. . . . .	12
1.2	Representação da ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água . . .	13
1.3	Representação da estrutura tetraédrica. . . . .	13
1.4	Octâmeros bicíclicos: na configuração A os tetrâmeros interagem via van der Waals, enquanto na configuração B os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio. . . . .	14
1.5	Representação qualitativa do diagrama de fases da água no plano pressão em função da temperatura. Imagem adaptada da referência [2]. . . . .	15
1.6	Esquema para o cálculo do comprimento de deslizamento. . . . .	19
2.1	Esquema para um sistema de partículas tipo água confinadas entre placas paralelas, onde a dimensão $y$ foi suprimida para facilitar a visualização. A parte destacada em azul mostra com mais detalhes a estrutura de face centrada da placa. . . . .	23
2.2	Potencial de interação de Lennard-Jones dado pela Equação 2.1 (linha sólida preta) e potencial de interação Weeks-Chandler-Andersen Lennard-Jones dado pela Equação 2.2 (linha tracejada vermelha). . . . .	24
2.3	Eixo da esquerda: potencial isotrópico efetivo para interação entre partículas do tipo água dado pela Eq. 2.3 em função da separação entre elas (linha sólida azul). Eixo da direita: força relacionada com o potencial efetivo em função da separação entre as partículas (linha tracejada laranja). . . . .	25
3.1	Diagramas $P \times \rho$ para vários valores de temperaturas. Por simplicidade apenas o maior e o menor valor de $T$ estão destacados. (a) Pressão paralela. (b) Pressão transversal. . . . .	33
3.2	Diagrama da temperatura em função da densidade para as regiões de coexistência de fases e pontos críticos. . . . .	33
3.3	Perfil de densidade transversal à $T = 0.075$ para (a) o ponto I ( $\rho_I = 0.1595$ ) e para (b) o ponto II ( $\rho_{II} = 0.1767$ ). . . . .	34

3.4	Função de distribuição radial paralela da camada de contato à $T = 0.075$ para (a) o ponto I ( $\rho_I = 0.1595$ ) e para (b) o ponto II ( $\rho_{II} = 0.1767$ ). . . . .	35
3.5	Deslocamento quadrático médio paralelo à $T = 0.075$ para (a) o ponto I ( $\rho_I = 0.1595$ ) e para (b) o ponto II ( $\rho_{II} = 0.1767$ ). . . . .	35
3.6	Fotografia da camada de contato à $T = 0.075$ para (a) o ponto I ( $\rho_I = 0.1595$ ) e para (b) o ponto II ( $\rho_{II} = 0.1767$ ). . . . .	36
3.7	Perfil de densidade transversal à $T = 0.075$ para (a) o ponto III ( $\rho_{III} = 0.2005$ ) e para (b) o ponto IV ( $\rho_{IV} = 0.2439$ ). . . . .	37
3.8	Função de distribuição radial paralela da camada de contato à $T = 0.075$ para (a) o ponto III ( $\rho_{III} = 0.2005$ ) e para (b) o ponto IV ( $\rho_{IV} = 0.2439$ ). . . . .	37
3.9	Deslocamento quadrático médio paralelo à $T = 0.075$ para (a) o ponto III ( $\rho_{III} = 0.2005$ ) e para (b) o ponto IV ( $\rho_{IV} = 0.2439$ ). . . . .	38
3.10	Fotografia da camada de contato à $T = 0.075$ para (a) o ponto III ( $\rho_{III} = 0.2005$ ) e para (b) o ponto IV ( $\rho_{IV} = 0.2439$ ). . . . .	38
3.11	Perfil de densidade transversal à $T = 0.075$ para (a) o ponto V ( $\rho_V = 0.3006$ ) e para (b) o ponto VI ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ). . . . .	39
3.12	Função de distribuição radial paralela da camada de contato à $T = 0.075$ para (a) o ponto V ( $\rho_V = 0.3006$ ) e para (b) o ponto VI ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ). . . . .	40
3.13	Deslocamento quadrático médio paralelo à $T = 0.075$ para (a) o ponto V ( $\rho_V = 0.3006$ ) e para (b) o ponto VI ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ). . . . .	40
3.14	Fotografia da camada de contato à $T = 0.075$ para (a) o ponto V ( $\rho_V = 0.3006$ ) e para (b) o ponto VI ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ). . . . .	41
3.15	Perfil de densidade transversal à 0.150 para (a) o ponto VII ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) e para (b) o ponto VIII ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ). . . . .	41
3.16	Função de distribuição radial paralela da camada de contato à 0.150 para (a) o ponto VII ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) e para (b) o ponto VIII ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ). . . . .	42
3.17	Deslocamento quadrático médio paralelo à 0.150 para (a) o ponto VII ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) e para (b) o ponto VIII ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ). . . . .	43
3.18	Fotografia da camada de contato à 0.150 para (a) o ponto VII ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) e para (b) o ponto VIII ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ). . . . .	43
3.19	Perfil de densidade transversal à 0.350 para (a) o ponto X ( $\rho_X = 0.3171$ ) e para (b) o ponto XI ( $\rho_{XI} = 0.3867$ ). . . . .	44
3.20	Função de distribuição radial paralela da camada de contato à 0.350 para (a) o ponto X ( $\rho_X = 0.3171$ ) e para (b) o ponto XI ( $\rho_{XI} = 0.3867$ ). . . . .	44
3.21	Deslocamento quadrático médio paralelo à 0.350 para (a) o ponto X ( $\rho_X = 0.3171$ ) e para (b) o ponto XI ( $\rho_{XI} = 0.3867$ ). . . . .	45

3.22	Fotografia da camada de contato à 0.350 para (a) o ponto X ( $\rho_X = 0.3171$ ) e para (b) o ponto XI ( $\rho_{XI} = 0.3867$ ). . . . .	45
3.23	Eixo da esquerda: probabilidade do movimento <i>downstream</i> em função da velocidade da placa 1. Círculos representam os resultados obtidos através das simulações e a linha sólida o ajuste logístico do tipo apresentado na Eq. 2.16. Eixo da direita: parâmetro de ordem translacional em função da velocidade da placa 1 (quadrados amarelos). Na Fig. 3.23 (a) $\rho = 0.14$ , $T = 0.025$ , $v_0 = 7.15(4)$ e $\alpha = 3.39(7)$ , e na Na Fig. 3.23 (b) $\rho = 0.14$ , $T = 0.650$ , $v_0 = 5.2(1)$ e $\alpha = 1.97(9)$ . . . . .	46
3.24	(a) Ponto médio da curva logística em função da densidade, onde os símbolos são resultados das simulações e as linhas são ajustes lineares. (b) Declividade da curva logística em função da densidade, onde os símbolos são resultados das simulações e as linhas são ajustes em lei de potência. . . . .	48
3.25	Fotografias do fluido tipo água confinado entre placas paralelas, sem escoamento, à $T = 0.025$ . Para simplificar a visualização, a direção $y$ foi omitida. . . . .	49
3.26	(a) Ponto médio da curva logística em função da temperatura, onde os símbolos são resultados das simulações e as linhas são ajustes lineares. (b) Declividade da curva logística em função da temperatura, onde os símbolos são resultados das simulações e as linhas são ajustes exponenciais. Círculos azuis representam sistemas com cinco camadas, quadrados magentas representam sistemas com quatro camadas, e losangos turquesas representam sistemas com três camadas. . . . .	50
3.27	Eixo da esquerda: perfil de densidade transversal para uma velocidade da placa 1 em cada condição de contorno de deslizamento, onde (a) $\rho = 0.14$ e $T = 0.025$ , e (b) $\rho = 0.14$ e $T = 0.650$ . Eixo da direita: perfil de velocidade do fluido para velocidade da placa 1 (b) $v_x = 8.0$ , e (a) $v_x = 6.0$ . . . . .	51
3.28	Função de distribuição radial da camada de contato para $\rho = 0.14$ à (a) $T = 0.025$ , e (b) $T = 0.650$ . . . . .	52
3.29	Coefficiente de difusão na direção $y$ em função da velocidade da placa 1 para diferentes densidades à (a) $T = 0.025$ , e (b) $T = 0.650$ . . . . .	53
3.30	Velocidade térmica média do fluido normalizada pela velocidade da placa 1 em função de $v_x$ para duas temperaturas distintas do reservatório térmico: (a) $T = 0.025$ , e (b) $T = 0.650$ . . . . .	54

# Lista de Tabelas

2.1 Tabela de unidades reduzidas. Estão listadas a distância, a densidade de partículas, o tempo, a velocidade, a temperatura e a pressão (paralela, transversal), respectivamente. . . . . 27

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>O modelo, a simulação e os métodos</b>	<b>23</b>
2.1	O modelo . . . . .	23
2.2	As simulações . . . . .	26
2.3	Os métodos . . . . .	27
2.3.1	As condições de contorno de deslizamento . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>32</b>
3.1	Sistema em equilíbrio . . . . .	32
3.1.1	Pontos I e II . . . . .	34
3.1.2	Pontos III e IV . . . . .	36
3.1.3	Pontos V e VI . . . . .	39
3.1.4	Pontos VII e VIII . . . . .	41
3.1.5	Pontos X e XI . . . . .	43
3.2	Escoamento de Couette . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>56</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>60</b>
<b>A</b>	<b>Dinâmica molecular</b>	<b>69</b>
A.1	Um algoritmo clássico . . . . .	69
A.2	Dinâmica molecular à temperatura constante . . . . .	71
A.2.1	Termostato de Nosè-Hoover . . . . .	71

# Capítulo 1

## Introdução

A água é a substância mais abundante no planeta Terra, representando cerca de 71% da superfície dele [1]. É amplamente utilizada em atividades cotidianas relacionadas com alimentação, higiene e entretenimento. É de conhecimento corriqueiro que a água é transparente, não possui cheiro e nem gosto. Associando sua abundância com tais características a água é tida como uma substância comum, mas isso é um equívoco. Apesar de ser um composto pequeno formado pelos elementos reativos mais comuns na natureza (oxigênio e hidrogênio), a água possui mais de 70 anomalias – termodinâmicas, estruturais e dinâmicas – conhecidas [2], e por isso, é considerada um fluido complexo. É exatamente devido a sua complexidade que a água foi fundamental para o desenvolvimento da vida [3].

Uma molécula de água é formada por um oxigênio ligado a dois hidrogênios através de ligações covalentes com energia de  $492,2145 \text{ kJ mol}^{-1}$  [4], onde a distância interatômica  $O-H$  é  $0,957\text{Å}$  e o ângulo  $H-O-H$  é  $104,5^\circ$  [2], conforme indicado na Figura 1.1.

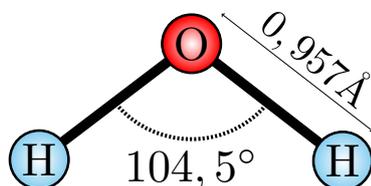


Figura 1.1: Representação de uma molécula de água.

Cada molécula de água é eletricamente neutra, mas, devido à alta eletronegatividade do oxigênio, é polar. A nuvem eletrônica da molécula se localiza na proximidade do oxigênio. Devido a essa polaridade, uma molécula de água é capaz de atrair outras moléculas através de ligações de hidrogênio (HB - do inglês: *hydrogen bond*) com energia de

aproximadamente  $23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [5]. A ligação de hidrogênio tem características de dipolo-dipolo e é uma ligação direcional, portanto a sua ocorrência depende do cumprimento de alguns requisitos: um dos átomos de hidrogênio deve estar entre dois átomos de oxigênio, a distância  $H \cdots O$  intermolecular deve ser aproximadamente  $1,88 \text{ \AA}$  e o ângulo  $O-H \cdots O$  próximo de  $162^\circ$ , sendo esses parâmetros dependentes da temperatura e pressão. Esses parâmetros estão representados na Figura 1.2.

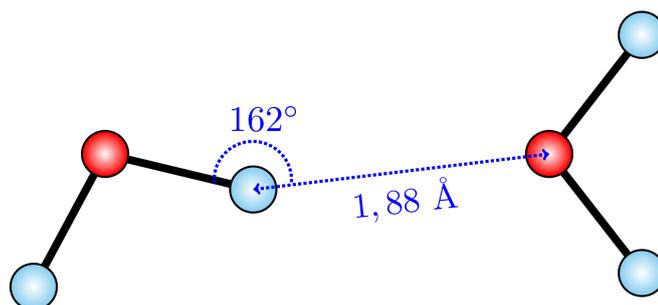


Figura 1.2: Representação da ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água

Ligações de hidrogênio também são observadas em outras moléculas além da água, estando sempre associadas a um hidrogênio e um átomo altamente eletronegativo, podendo ser o oxigênio, flúor ou nitrogênio. A diferença entre as ligações de hidrogênio da água e de outras moléculas é que a água pode formar algumas ligações, formando uma estrutura tetraédrica muito estável (Figura 1.3).

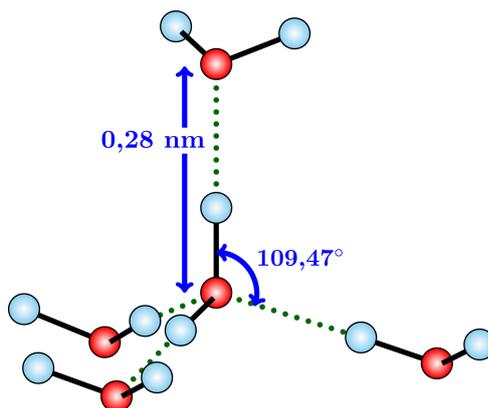


Figura 1.3: Representação da estrutura tetraédrica.

Em uma molécula de água cada hidrogênio pode fazer em média uma HB e cada oxigênio pode fazer em média duas ligações de hidrogênio, totalizando, em média, quatro ligações de hidrogênio possíveis por molécula de água. A determinação das ligações intermoleculares se dão através de uma competição energética, pois as interações de van der

Waals são isotrópicas e possuem maior entropia e entalpia do que as ligações de hidrogênio. Devido a essa competição energética as moléculas de água fazem mais ou menos ligações de hidrogênio em diferentes condições de pressão e temperatura. Em temperatura ambiente a ligação intermolecular que prevalece é a ligação de hidrogênio e a água se estrutura em arranjos tetraédricos.

Os arranjos tetraédricos de água podem se ligar, formando estruturas mais elaboradas conhecidas como octâmeros bicíclicos. São possíveis diferentes configurações de octâmeros, como representado na Figura 1.4, onde a principal diferença entre as estruturas A e B é o fato de que na configuração B, os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio entre si, enquanto na configuração A os tetrâmeros interagem via van der Waals, sendo a estrutura A mais densa e energética que a estrutura B.

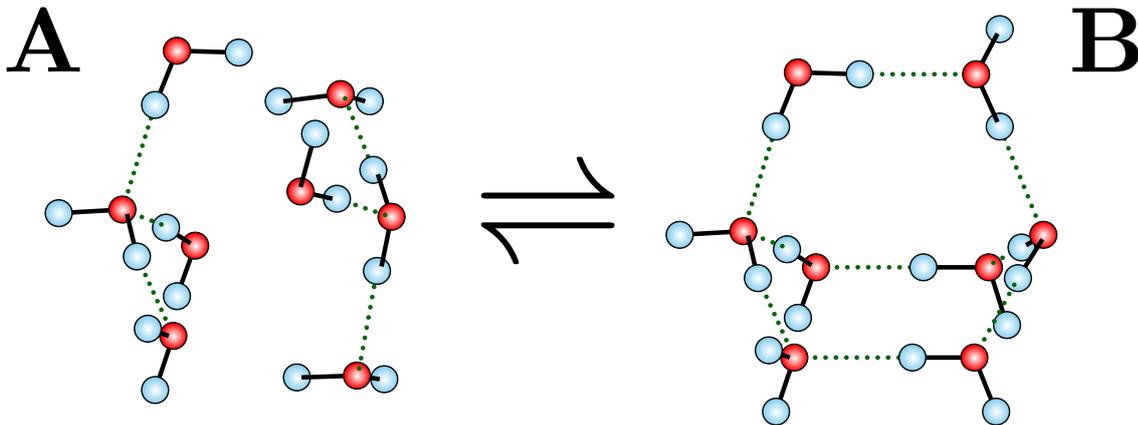


Figura 1.4: Octâmeros bicíclicos: na configuração A os tetrâmeros interagem via van der Waals, enquanto na configuração B os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio.

Esta flexibilidade em formar diferentes estruturas faz com que a água possua um diagrama de fases muito rico, conforme é mostrado na Figura 1.5. As fases de gelo cúbico ( $I_c$ ) e de gelo hexagonal ( $I_h$ ), junto com as fases marcadas em números romanos de II a XI referem-se às diferentes estruturas que a água pode assumir na fase sólida. Além da presença de diferentes fases sólidas em baixas temperaturas e pressões que variam de  $0 < P < 10^{12}$  Pascais, o diagrama de fases da água apresenta também uma fase gasosa para temperaturas  $T > 200$  K e baixas pressões, e uma fase líquida para temperaturas e pressões intermediárias.

As diferentes fases são separadas por linhas de transição de fase de primeira ordem, também chamadas de linhas de coexistência de fases, sendo o ponto onde três linhas de coexistência se unem conhecido como ponto triplo. A água possui inúmeras fases, portanto seu diagrama de fases apresenta diversos pontos triplos. No diagrama de fases

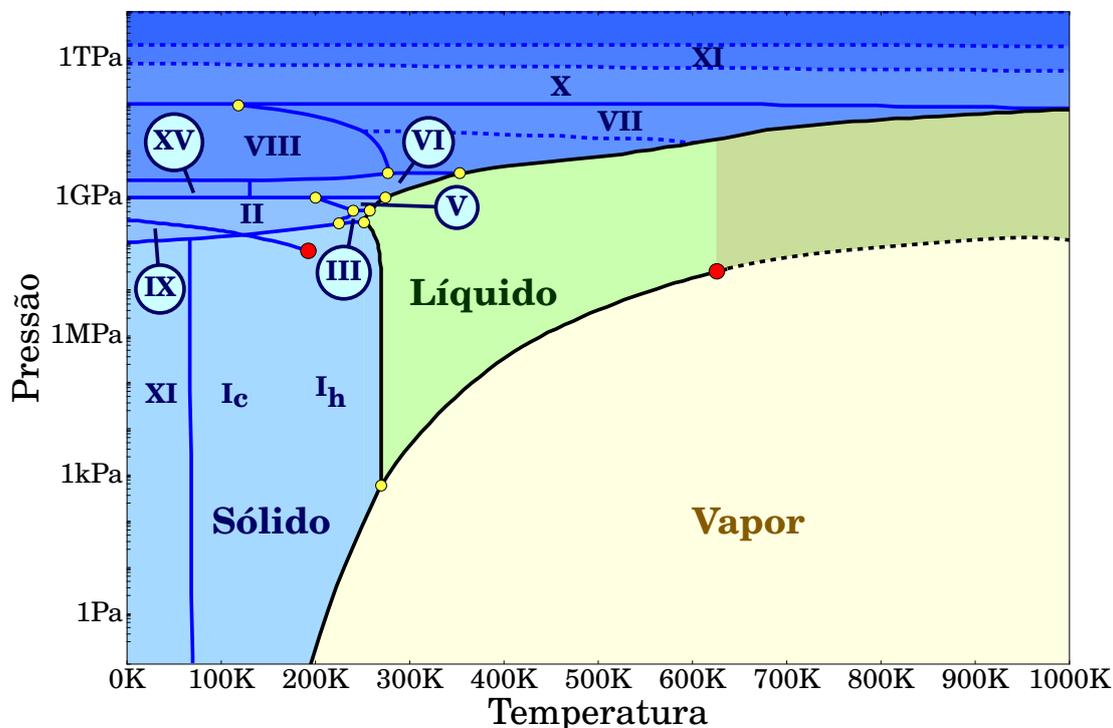


Figura 1.5: Representação qualitativa do diagrama de fases da água no plano pressão em função da temperatura. Imagem adaptada da referência [2].

as linhas de coexistência estão representadas por linhas sólidas e os pontos triplos por círculos amarelos, sendo o ponto triplo mais citado, o ponto de coexistência das fases líquida, gasosa e sólida, que ocorre para  $T_{tp} = 273,16$  K e  $P_{tp} = 0,611657$  kPa.

No fim da linha de coexistência da fase líquida e gasosa, para  $T_{c1} = 647$  K e  $P_{c1} = 22$  MPa, se localiza o ponto crítico líquido-gás. No diagrama os pontos críticos são identificados por círculos vermelhos. Especula-se que exista um segundo ponto crítico, próximo ao ponto  $T_{c2} = 200$  K e  $P_{c2} = 200$  MPa, o qual estaria no fim de uma linha de coexistência entre duas fases líquidas de diferentes densidades. A origem dessa especulação é o resultado de diversos trabalhos que proporcionam uma explicação plausível aos resultados experimentais que mostram a água se comportando de forma anômala se comparada com outros líquidos [6]. Exemplos desses comportamentos anômalos são: a anomalia observada no calor específico a pressão constante, na compressibilidade isotérmica e na densidade. Deve ser ressaltado, contudo, que a grande maioria dos trabalhos que apontam a existência do II ponto crítico são trabalhos realizados mediante simulações computacionais. Nesses trabalhos numéricos o ingrediente fundamental é a maneira como se simula a mo-

lécua de água e suas interações com suas moléculas vizinhas, e os resultados diferem quanto ao valor da pressão e temperatura onde deveria se localizar este ponto crítico extra. Experimentalmente ainda não foi corroborada a existência desse ponto crítico extra, principalmente devido às limitações técnicas. Os trabalhos apontam que se existir esse II ponto crítico ele se encontra dentro da região super-resfriada do diagrama onde o tempo de solidificação é menor que o tempo necessário para realizar as medidas experimentais.

Atualmente existem mais de 40 modelos [7] que através da descrição atomística tentam modelar o comportamento da água, dentre os quais podemos mencionar o SPC/E [8], o TIP3P [9], o TIP4P [10] e o TIP5P [11]. Cada um desses modelos é parametrizado com a intenção de fornecer com precisão uma, ou mais, determinada propriedade da água *bulk*, mas nenhum descreve todo o diagrama de fases da água.

É interessante notar que a água não é o único líquido que apresenta comportamentos anômalos. Comportamentos similares foram observado experimentalmente para o telúrio, gálio, bismuto [12], enxofre [13],  $Ge_{15}Te_{85}$  [14], e através de simulações para a sílica [15, 16], o silício [17] e  $BeF_2$  [18]; e em nenhum desses líquidos a suas moléculas se mantém coesas mediante ligações de hidrogênio, mas similarmente à água, esses líquidos são líquidos estruturados.

Com o intuito de determinar um fator fundamental para a ocorrência das anomalias citadas, foi proposto que as propriedades químicas do sistema não seriam relevantes, ou seja, que não é a formação/quebra das ligações de hidrogênio, ou outro mecanismo, o fator fundamental para a presença das anomalias, e sim a existência de dois estados de equilíbrio [19, 20, 21]. Nessa perspectiva, para realizar simulações de sistemas físicos que apresentam anomalias não é necessário utilizar um modelo que leve em consideração todas as características da água, mas apenas um potencial efetivo isotrópico que possua duas escalas.

Inúmeros estudos foram realizados utilizando potenciais de duas escalas, que apresentam anomalias dinâmicas e termodinâmicas [22, 23, 24, 25], e até a presença de duas fases líquidas e um ponto crítico na região super resfriada da água [26, 27, 28]. Esses potenciais de interação de duas escalas possuem bem menos informações, o que permite sua extensão para sistemas físicos quimicamente diferentes. Além disso, por possuírem menos informações, podem levar a uma compreensão dos mecanismos que regem as anomalias, e conseqüentemente às respostas de muitas perguntas ainda em aberto sobre o tema.

Sendo a água biocompatível com fluídos corporais, sistemas bioeletrônicos em nano-escala têm sido amplamente estudados. São diversos estudos envolvendo o confinamento da água: liberação controlada de fármaco [29, 30, 31, 32, 33], engenharia genética [33], construção de vacinas novas e mais eficazes [34], tratamento de câncer [35], implantes

---

artificiais [36], entre outros. Além de aplicações na medicina, também são estudados sistemas geológicos, como, por exemplo, peneiras para tratamento e dessalinização da água [37, 38]. O confinamento de água também é utilizado como alternativa para o estudo do segundo ponto crítico supostamente presente na região super resfriada do diagrama de fases da água [39].

A interação com a superfície confinante interfere na estruturação da água, alterando o número de ligações de hidrogênio que as moléculas são capazes de formar. Essa frustração de estruturas leva a um comportamento diferente se comparado com o comportamento da água *bulk*. A geometria do confinamento, a natureza da interação com a parede e o grau de confinamento influenciam nas propriedades físicas do sistema, ou seja, mudanças no confinamento levam a mudanças significativas no comportamento da água confinada.

Uma geometria bastante estudada é o confinamento da água em nanotubos de carbono. A água, além de preencher esses canais hidrofóbicos [40, 41], apresenta um regime de rápido transporte molecular em comparação com o previsto pelas teorias clássicas de campo médio [42, 43, 44]. Há, entretanto, grande divergência entre esses resultados, sendo relatados diferentes valores, de três a cinco ordens de grandeza, para o fator de aumento de fluxo. Além da discrepância na ordem de grandeza para fator de aumento de fluxo, o comportamento desse aumento também não é um consenso. Alguns trabalhos apresentam um aumento monotônico para o fator de aumento de fluxo com a diminuição do diâmetro do nanotubo [42], enquanto outros apresentam uma descontinuidade no fator de aumento de fluxo [44].

Com o objetivo de entender a divergência entre os resultados experimentais diversos estudos computacionais foram realizados [45, 46, 47, 48]. Os resultados encontrados a partir de simulações computacionais também divergem. Eles apontam um aumento no fluxo num intervalo menor do que obtido experimentalmente: de uma a três ordens de grandeza. Acredita-se que essa diferença se deva principalmente a dificuldade, nos casos experimentais, de estimar a real área de fluxo disponível dentro no nanotubo e/ou a presença de campos de força externos não controláveis [42].

Estudos computacionais também divergem quanto ao comportamento do fator de aumento de fluxo com a diminuição do diâmetro do nanotubo, apresentando comportamento monotônico [47] e não monotônico [48]. Os trabalhos que trazem a descontinuidade no fator de aumento de fluxo, justificam esse comportamento anômalo como resultado de uma transição entre diferentes estruturas da água. A ocorrência dessa estruturação, e a forma da estrutura formada, como por exemplo, uma única cadeia de moléculas de água (ou estado *single file*), pentágonos ou hexágonos empilhados ou inclinados, entre outros [44], dependem diretamente do modelo adotado para simular a água [40, 49, 50, 51]. Outros

fatores apontados como determinantes para o comportamento do fluxo anômalo observado para a água confinada são a natureza do canal [52, 53], a estrutura do canal, e o tempo de simulação [54, 55, 56].

A difusão é outra importante propriedade dinâmica utilizada para caracterizar a água. O coeficiente de difusão para a água *bulk*, determinado experimentalmente, assume o valor de  $2.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  [57], enquanto a constante de difusão, determinada por estudos computacionais, variam de 1.4 [58] até 5.06(9) [9], em unidades de  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , dependendo do modelo adotado para a água [59, 60]. Para a água confinada, diversos trabalhos computacionais apresentam estudos sobre o coeficiente de difusão. Os valores obtidos dependem do modelo adotado pra água, do tamanho do canal, da natureza da interação parede-água, e das diferentes metodologias aplicadas [40, 41, 61, 62, 63, 64]. Por exemplo, Farimani *et al.* (2011) [63] estudou a constante de difusão axial utilizando o modelo SPC/E para a água, à 300 K, para diferentes tamanhos de nanotubos. Eles mostraram que para diâmetros,  $d$ , acima de 6 nm a difusão é próxima ao valor de *bulk*. Conforme o diâmetro decresce a constante de difusão aumenta até atingir um valor máximo para  $d = 2.7$  nm. Para diâmetros de 0.95 até 2.2 nm a constante de difusão é menor que o valor do *bulk* e apresenta um mínimo para  $d = 1.22$  nm. Este mínimo ocorre devido a uma estrutura tipo-gelo assumida pela água no nanotubo (9,9), à 300 K, levando a um comportamento anômalo da difusão [63].

A mobilidade anômala da água confinada tem sido relacionada com o fato de que para altos graus de confinamento a água pode deslizar em relação a parede confinante. Esse comportamento contraria um dos dogmas centrais da teoria de Navier-Stokes [65, 66]: a condição de contorno de não deslizamento. Portanto, para certos confinamento, as equações da hidrodinâmica podem deixar de ser validas, e o uso da condição de contorno de não deslizamento é no mínimo questionável.

Muitos trabalhos experimentais [67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74], teóricos e computacionais [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81] abordam a existência de várias condições de contorno de deslizamento possíveis, que são consistentes com os comportamentos da mobilidade diversos tipos de fluídos, além da condição de não deslizamento [82, 83, 84, 85].

A quantidade desse deslizamento é usualmente determinada através da magnitude do comprimento de deslizamento,  $L_s \equiv v_s/\dot{\gamma}$ , onde  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento média e  $v_s$  é a velocidade de deslizamento [82, 83, 84, 85]. A taxa de cisalhamento média é determinada através de um ajuste linear no perfil de velocidade do fluido confinado, e a velocidade de deslizamento é definida como a diferença entre a velocidade da parede e  $\dot{\gamma}$  extrapolado na parede, conforme indicado no esquema da figura 1.6.

Para líquidos não anômalos o comprimento de deslizamento cresce com a taxa de

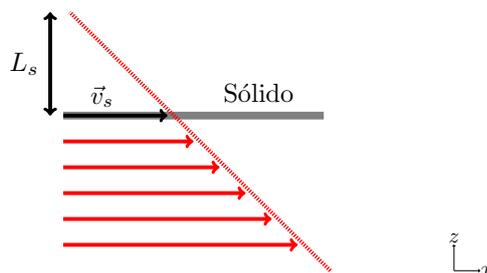


Figura 1.6: Esquema para o cálculo do comprimento de deslizamento.

cisalhamento e estabiliza a partir de uma velocidade crítica  $v_0$  [85]. O valor reportado para o comprimento de deslizamento depende do tamanho do canal confinante de uma forma não trivial. Para materiais apolares, como o hexano [86] e o n-decano [83, 85], o comprimento de deslizamento aumenta com a largura do canal. Já para a poliamida-6,6 [87] e para a água [47] o comprimento de deslizamento diminui com o aumento do canal.

A água confinada em microcanais apresenta um comprimento de deslizamento na ordem de nanômetros [88, 89, 90, 91, 92]. Conforme o tamanho do canal decresce, a mobilidade da água aumenta [42, 43, 44, 93], e o comprimento de deslizamento para a água confinada em nanocanais atinge a ordem de micrômetros. Nesse alto regime de confinamento o uso da condição de não deslizamento pode ser bastante problemática. Quanto menor o tamanho do canal, menos preciso se torna o cálculo do comprimento de deslizamento. Para a água em particular, o valor obtido para o comprimento de deslizamento depende de vários fatores, como energia e rugosidade superficial, temperatura e densidade do fluido [90, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103].

Em sistemas onde a realização de um cálculo preciso para o comprimento de deslizamento não é possível, uma estratégia para estudar a condição de contorno de deslizamento tem sido determinar os mecanismos de deslizamento. É interessante analisar se o processo de deslizamento se dá através de um único processo ou se envolve um número de passos que depende do grau de escoamento. Esse tipo de análise foi realizada para fluidos apolares do tipo Lennard-Jones, onde é reportado que o deslizamento ocorre através de dois mecanismos distintos, o deslizamento por defeito e o deslizamento global [82, 83, 84, 85]. A transição do deslizamento por defeito para deslizamento global acontece para uma taxa de cisalhamento  $v_0$ , mas pouco se sabe sobre o comportamento desse parâmetro.

O principal objetivo desse trabalho é analisar e caracterizar diferentes mecanismos de deslizamentos que ocorrem no escoamento de fluidos anômalos tipo água nanoconfinados. Para confinar o fluido escolhemos trabalhar com uma geometria de placas paralelas.

Isso porque o escoamento de fluidos não anômalos, do tipo Lennard-Jones, entre placas paralelas já foi analisado [82, 83, 84, 85], o que permitirá uma comparação entre o comportamento de fluidos anômalos e não anômalos. Como discutido acima, sob alto grau de confinamento esses fluidos tipo água exibem comportamentos anômalos diferentes dos observados para a o sistema *bulk*. Uma série de novas fases também são observadas [104, 105]. O sistema deixa de se organizar homoganeamente e apresenta diferentes estruturas que dependem do canal confinante. Para confinamento entre placas paralelas, o fluido tipo água se organiza em camadas planares [104, 105, 106, 107, 108, 109]. Devido a essa estrutura em camadas, as partículas apresentam comportamentos distintos em diferentes camadas. Resultados de confinamento de fluidos tipo água entre placas paralelas (hidrofóbicas e hidrofílicas) mostram que para placas mais hidrofóbicas as regiões de anomalia na densidade e difusão se deslocam para temperaturas menores, densidades e pressões maiores se comparada com o comportamento *bulk* [110]. Paredes fixas apresentam transição de fase estrutural da camada de contato e anomalia na difusão [104, 105]. Paredes flutuantes destroem a anomalia na difusão presente em sistemas com parede fixa [111]. A rugosidade da placa tem forte influência no comportamento estrutural do fluido, afetando a cristalização e a localização das transições estruturais da camada de contato [112].

Neste trabalho vamos verificar as propriedades de um fluido anômalo tipo água confinado entre placas paralelas hidrofóbicas, rugosas e termalizadas sem escoamento. Apesar da semelhança do modelo adotado com outros apresentados na literatura, as propriedades e fases obtidas para o fluido tipo água são bastante dependentes das características do meio confinante, e uma análise completa do seu comportamento se faz necessária. Depois o mesmo sistema será avaliado para diferentes regimes de escoamento. Será verificado quais condições de deslizamento estão presentes para este tipo de sistema. Os mecanismos de deslizamento serão determinados e correlacionados com o comportamento termodinâmico, dinâmico e estrutural do fluido anômalo. Também vamos investigar o comportamento do parâmetro  $v_0$  para uma grande faixa de densidades e temperaturas do fluido tipo água. Esses estudos serão realizados através de simulações de dinâmica molecular para um escoamento de Couette.

O trabalho é organizado como segue. No capítulo 2 apresentamos o modelo utilizado neste trabalho, os detalhes computacionais e as técnicas utilizadas para os cálculos das propriedades físicas. No capítulo 3 apresentamos e discutimos os resultados. Para facilitar a compreensão dos resultados, o capítulo foi dividido em duas sessões, na primeira apresentamos e discutimos os resultados para o sistema sem escoamento, na segunda parte, apresentamos e discutimos os resultados referentes ao sistema sob escoamento. No

capítulo 4 são apresentados as conclusões deste trabalho, e um breve resumo de outros trabalhos desenvolvidos durante o doutorado.



# Capítulo 2

## O modelo, a simulação e os métodos

### 2.1 O modelo

Estudamos um sistema de  $N_w$  partículas tipo água com diâmetro  $\sigma_w$  confinadas entre duas placas paralelas. Cada placa possui  $N_p$  partículas de diâmetro  $\sigma_p$  organizadas em dois planos de uma rede cúbica de face centrada (FCC), com área  $L_x^2$ , onde a distância entre as placas é dada por  $d^* = d/\sigma_w$ . Uma representação esquemática do modelo é mostrada na Figura 2.1.

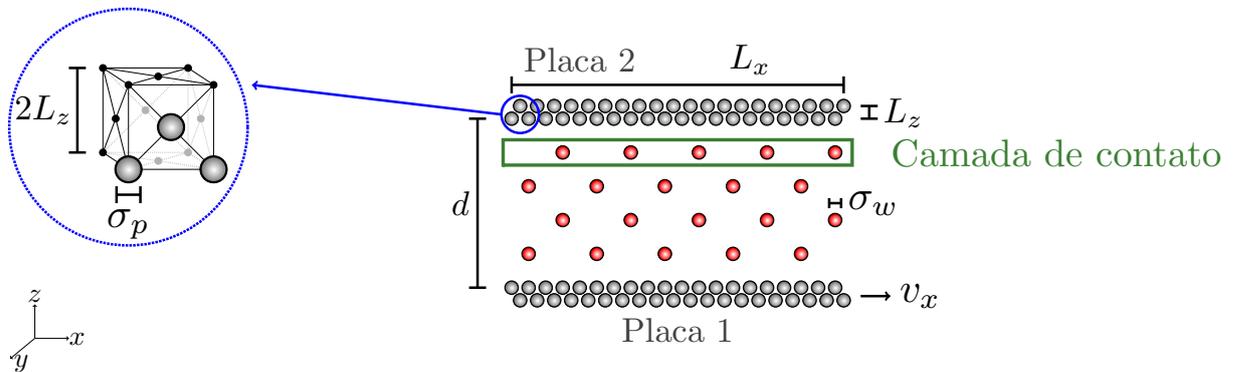


Figura 2.1: Esquema para um sistema de partículas tipo água confinadas entre placas paralelas, onde a dimensão  $y$  foi suprimida para facilitar a visualização. A parte destacada em azul mostra com mais detalhes a estrutura de face centrada da placa.

Cada partícula da superfície está presa ao seu sítio através de um potencial harmônico e interage com as demais partículas da mesma espécie através do potencial 12-6 de Lennard-Jones [113, 114]:

$$\frac{U_{LJ}(r_{ij})}{\varepsilon} = 4 \left[ \left( \frac{\sigma_p}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_p}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.1)$$

onde  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  é a distância entre duas partículas  $i$  e  $j$ , e  $\varepsilon$  é o poço de potencial. A Figura 2.2 mostra o potencial de LJ (linha sólida). As partículas da parede permanecem na estrutura FCC durante toda simulação, pois a interação elástica com o sítio da rede torna o sistema rígido. Durante todo o trabalho a constante elástica do potencial harmônico foi mantida constante num valor de  $50\varepsilon\sigma_w^{-2}$ , o que foi suficiente para garantir que as partículas das paredes se mantivessem na estrutura desejada.

A interação entre a parede e as partículas de líquido é puramente repulsiva e dada pelo potencial Weeks-Chandler-Andersen Lennard-Jones (WCA) [115, 116]

$$U_{wp}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_c) & ; \quad r_{ij} \leq r_c \\ 0 & ; \quad r_{ij} > r_c \end{cases}, \quad (2.2)$$

onde  $r_c$  é a distância de corte ( $r_c = 2^{1/6}\sigma_{wp}$ ), sendo que para determinar  $\sigma_{wp}$  utilizamos a regra de mistura de Lorentz-Berthelot ( $\sigma_{wp} = (\sigma_p + \sigma_w)/2$ ) [117]. O potencial de WCA também é mostrado na Figura 2.2 (linha tracejada).

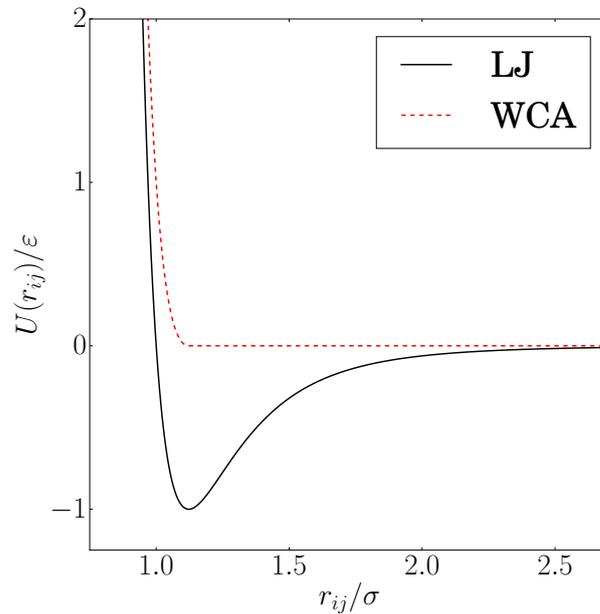


Figura 2.2: Potencial de interação de Lennard-Jones dado pela Equação 2.1 (linha sólida preta) e potencial de interação Weeks-Chandler-Andersen Lennard-Jones dado pela Equação 2.2 (linha tracejada vermelha).

As partículas tipo água confinadas entre as placas interagem entre si através de um

potencial efetivo isotrópico dado por:

$$\frac{U_w(r_{ij})}{\varepsilon} = 4 \left[ \left( \frac{\sigma_w}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_w}{r_{ij}} \right)^6 \right] + u_0 \exp \left[ -\frac{1}{c_0^2} \left( \frac{r_{ij} - r_0}{\sigma_w} \right)^2 \right]. \quad (2.3)$$

Esse potencial apresenta duas escalas e consiste num potencial 12-6 de Lennard-Jones somado a uma Gaussiana centrada em  $r_0$ , com altura  $u_0$  e largura  $c_0$  [118, 119]. Variando os parâmetros  $u_0$ ,  $c_0$ ,  $r_0$  e  $\sigma_w$  temos uma família de potenciais. Nesse trabalho usamos  $u_0 = 5.0$ ,  $c_0 = 1.0$  e  $r_0 = 0.7\sigma_w$ , sendo, para esse conjunto de parâmetros, a primeira escala em  $r/\sigma_w \approx 1.2$  e a outra escala em  $r/\sigma_w \approx 2.0$ , como representado pela força na figura 2.3. Para esse potencial o raio de corte é  $r_{cut} = 3.5\sigma_w$ .

O potencial de duas escalas foi proposto inicialmente por Stell [120, 121, 122, 123, 124] para representar dupla criticalidade prevista para a água [125, 126, 127, 128]. Variações do potencial de Stell foram propostas incluindo a formulação de de Oliveira *et al.* [118, 119]. Este modelo foi capaz de reproduzir a anomalia na densidade e na difusão existente em água [17, 129]. Nos modelos efetivos esferossimétricos as duas escalas correspondem às configurações de interação entre tetrâmeros de água que interagem como octâmeros abertos e fechados [130], como ilustrado na Figura 2.3.

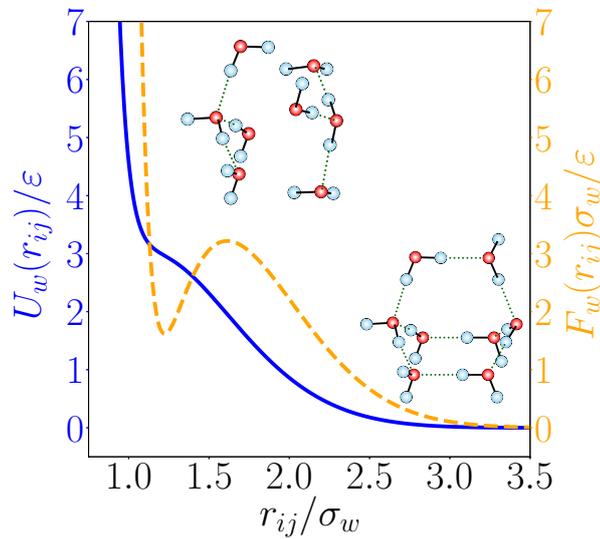


Figura 2.3: Eixo da esquerda: potencial isotrópico efetivo para interação entre partículas do tipo água dado pela Eq. 2.3 em função da separação entre elas (linha sólida azul). Eixo da direita: força relacionada com o potencial efetivo em função da separação entre as partículas (linha tracejada laranja).

Para provocar o escoamento das partículas confinadas, a Placa 1, localizada em  $z = 0$ , é posta em movimento na direção  $x$  com velocidade constante  $\vec{v}_x$ , enquanto a Placa 2,

localizada em  $z = d$ , permanece com seu centro de massa fixo. O escoamento de um fluido confinado entre duas placas paralelas, onde uma das placas se move em relação a outra, é conhecido como escoamento de Couette. O efeito do escoamento será caracterizado através da análise do comportamento global do fluido e da análise do comportamento da camada de contato com a placa fixa. O efeito do escoamento também será analisado realizando uma comparação do comportamento do fluido fora do equilíbrio, com o comportamento do fluido em equilíbrio.

## 2.2 As simulações

O sistema é formado por  $N_w = 500$  partículas tipo água de diâmetro  $\sigma_w$ . Cada placa possui  $N_p = 676$  partículas de diâmetro  $\sigma_p = \sigma_w$  e dimensões  $L_x = L_y = 20.2\sigma_p$  e  $L_z = 0.7\sigma_p$ . O sistema é confinado na direção  $z$  e possui condições de contorno periódicas nas direções  $xy$ . Para determinar a densidade do fluido confinado levamos em consideração o volume excluído formado devido a natureza repulsiva entre fluido-placa, portanto  $\rho = N_w/(d_e L_x L_y)$ , onde  $d_e = d - \sigma_{wp}$  [131, 132].

Realizamos simulações de dinâmica molecular a  $NVT$  constante, e controlamos a temperatura do sistema aplicando o termostato de Nöse-Hoover [133, 134] apenas nas partículas das placas, com um parâmetro de acoplamento  $Q = 2.0$ . Em sistemas não confinados ou em confinamento usual [104, 105, 110, 112, 135, 136, 137, 138] o termostato é aplicado apenas das partículas do fluido. Neste trabalho, como pretendemos analisar a mobilidade das partículas próximas à parede em condição onde o atrito seja relevante, o termostato será aplicado nas partículas da placa, ou seja, o reservatório térmico estará em contato com a parede [82, 83, 84, 85]. A temperatura do reservatório térmico foi variada de  $T^* = k_B T/\varepsilon = 0.025$  até  $T^* = 0.650$ , e a separação entre as placas foi variada de  $d^* = d/\sigma_w = 3.8$  até  $d^* = 9.8$ .

Em cada simulação a configuração inicial do fluido foi dada no estado sólido, e, sem cisalhamento ( $v_x = 0$ ), equilibrada por  $5 \times 10^5$  passos de simulação. Após o sistema atingir o equilíbrio,  $2 \times 10^6$  passos de simulação foram executados para a realização do cálculo das propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais do fluido sem cisalhamento.

Após a realização dos cálculos das propriedades do fluido sem cisalhamento, a parede localizada em  $z = 0$  (identificada como placa 1 na figura 2.1) foi colocada em movimento com velocidade  $v_x$ . Para cada densidade do fluido e temperatura do reservatório térmico, várias simulações com velocidade da placa 1 variando de baixos regimes de cisalhamento,  $v_x^* = v_x(m/\varepsilon)^{1/2} = 0.001$ , até altos regimes de cisalhamento,  $v_x^* = 15.0$ , foram realizadas. O escoamento promove um aquecimento do fluido que atinge uma temperatura de

equilíbrio diferente do reservatório térmico. Após iniciar o escoamento  $3 \times 10^5$  passos de simulação são realizados para que o sistema atinja um novo estado estacionário. Como a temperatura de equilíbrio do fluido depende da velocidade da placa 1, a temperatura apresentada nos gráficos do próximo capítulo é referente a temperatura obtida a partir do reservatório térmico que foi fixado nas placas. Após esse segundo período de equilibração,  $8 \times 10^6$  passos de simulação foram realizados para armazenar as propriedades físicas do sistema em escoamento.

As equações de movimento foram integradas com um intervalo de integração  $\delta t^* = \delta t [\varepsilon / (m\sigma_w^2)]^{1/2} = 0.0025$ , e cinco simulações independentes foram utilizadas para obter as propriedades do fluido anômalo confinado. Todas as simulações foram realizadas utilizando um programa de dinâmica molecular próprio. No Apêndice A é apresentado um resumo das técnicas computacionais utilizadas nesse trabalho, e na próxima sessão serão apresentadas as propriedades calculadas internamente nesse programa. Todas as quantidades físicas foram analisadas em unidades reduzidas [117] conforme indicado na Tabela 2.1. Para simplificar a notação, a partir desse ponto, o símbolo \* será omitido.

Tabela 2.1: Tabela de unidades reduzidas. Estão listadas a distância, a densidade de partículas, o tempo, a velocidade, a temperatura e a pressão (paralela, transversal), respectivamente.

$$\begin{aligned}
 r^* &\equiv r(\sigma_w)^{-1} \\
 \rho^* &\equiv \rho\sigma_w^3 \\
 t^* &\equiv t(\varepsilon/m\sigma_w^2)^{1/2} \\
 v_x^* &\equiv v_x(m/\varepsilon)^{1/2} \\
 T^* &\equiv k_B T/\varepsilon \\
 P_{\parallel,\perp}^* &\equiv P_{\parallel,\perp}\sigma_w^3/\varepsilon
 \end{aligned}$$

## 2.3 Os métodos

O confinamento entre placas paralelas apresenta grande anisotropia. Devido às condições periódicas de contorno nas direções  $xy$  os efeitos de tamanho finito são fortemente suprimidos, e o sistema pode ser considerado como macroscópico nessas direções. Já na direção  $z$  se espera que os efeitos de tamanho finito sejam relevantes. Portanto as propri-

idades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais devem ser calculadas de forma coerente com as características do confinamento. Neste caso elas serão separadas em duas direções distintas: a transversal ( $\perp$ ) e a paralela ( $\parallel$ ) [139].

Para um sistema não confinado (*bulk*) no ensemble canônico a pressão  $P$  do sistema pode ser determinada através da expressão do Virial [131, 132, 139, 140, 141]

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \langle \nu \rangle, \quad (2.4)$$

onde  $\nu$  é a expressão do Virial, e é dada por

$$\nu = \sum_{i < j} \vec{F}_i(\vec{r}_{ij}) \cdot \vec{r}_{ij}. \quad (2.5)$$

Como já falado, para as direções  $x$  e  $y$ , devido as condições periódicas de contorno, o sistema é considerado macroscópico [131, 140], portanto a pressão paralela  $P_{\parallel}$  é calculada de forma análoga a pressão *bulk*

$$P_{\parallel} = \rho k_B T + \frac{1}{2V} \langle \nu_{\parallel} \rangle, \quad (2.6)$$

onde  $\nu_{\parallel}$  é a expressão do Virial paralelo, e é dada por

$$\nu_{\parallel} = - \sum_i \sum_{j > i} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij}} \left( \frac{\partial U_w(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right). \quad (2.7)$$

O método para o cálculo da pressão transversal  $P_{\perp}$  dependerá do grau de confinamento. Para altos graus de confinamento, onde a separação  $d$  entre as placas é pequena, as camadas de contato são as únicas camadas bem definidas, nesse caso a pressão estará relacionada com a força na direção  $z$  que as partículas confinadas exercem nas placas [131, 140, 141] e a pressão será obtida através

$$P_{\perp} = \frac{|\sum_{i=1}^{N_w} \vec{F}_{wp}|}{L_x L_y}. \quad (2.8)$$

Para graus de confinamento menores,  $d$  maiores, mais camadas além das camadas de contato se tornam bem definidas, e as partículas nessas camadas devem ser levadas em consideração para a determinação da pressão [142]. Neste caso

$$P_{\perp} = \rho k_B T + \frac{1}{V} \langle \nu_{\perp} \rangle, \quad (2.9)$$

onde  $\nu_{\perp}$  é a expressão do Virial transversal, e é dada por

$$\nu_{\perp} = - \sum_i \sum_{j>i} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \left( \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right). \quad (2.10)$$

Com o intuito de definir características do fluido em contato com as placas, a estrutura da camada de contato foi analisada usando a função de distribuição radial paralela  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$ , sendo a definição usual [131]

$$g_{\parallel}(r_{\parallel}) \equiv \frac{1}{\rho^2 V} \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) [\theta(|z_i - z_j|) - \theta(|z_i - z_j| - \delta z)], \quad (2.11)$$

onde  $r_{\parallel} = (x^2 + y^2)^{1/2}$ , e  $\theta(x)$  é a função de Heaviside que limita a soma das partículas numa camada de espessura  $\delta z$ . Levando em consideração a geometria e os parâmetros do sistema, utilizamos  $\delta z = 1$  a partir da placa 2, localizada em  $z = d$ . A estrutura do fluido também foi analisada através do parâmetro de ordem translacional, definido como [143]

$$tt \equiv \int_0^{\zeta_c} |g_{\parallel}(\zeta) - 1| d\zeta, \quad (2.12)$$

onde  $\zeta_c = 0.5L_x \rho_l^{1/2}$  é a distância de corte, definida como a metade do tamanho da caixa de simulação vezes a densidade da camada de contato, e  $\zeta = r_{xy}(\rho_l)^{1/2}$  é a distância  $r_{xy}$  em unidades da separação média entre as partículas na direção paralela. O parâmetro de ordem translacional mede o quanto estruturado está o sistema. Para gases ideais,  $tt = 0$  e para fases mais estruturadas,  $tt$  aumenta.

Para verificar a mobilidade do fluido calculamos o deslocamento quadrático médio paralelo

$$\langle \Delta r_{\parallel}(\tau)^2 \rangle = \langle [r_{\parallel}(\tau_0 + \tau) - r_{\parallel}(\tau_0)]^2 \rangle. \quad (2.13)$$

A difusão paralela está relacionada com o deslocamento quadrático médio paralelo através da relação de Einstein,

$$D_{\parallel} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{\langle \Delta r_{\parallel}(\tau)^2 \rangle}{2\gamma\tau}, \quad (2.14)$$

onde  $\gamma$  é a dimensão. O regime difusivo é determinado através de uma lei de escala entre  $\langle \Delta r_{\parallel}(\tau)^2 \rangle$  e  $\tau$  no limite em que  $\tau \rightarrow +\infty$ . Por exemplo, se essa relação é linear, a difusão é do tipo Fick [54, 144].

### 2.3.1 As condições de contorno de deslizamento

Usualmente, a análise de sistemas confinados é realizada empregando a condição de não deslizamento. Em outras palavras, se assume que a velocidade média das partículas do fluido na camada de contato é zero. Essa condição de contorno é considerada boa para descrever confinamentos em microcanais [88, 89, 90, 91, 92], mas essa consideração pode deixar de ser válida para confinamentos em nanocanais [42, 43, 44, 93]. Nesse alto grau de confinamento, diferentes mecanismos de deslizamentos podem ocorrer conforme a velocidade relativa entre o fluido e o sólido é variada. Para o escoamento de Couette dois mecanismos de deslizamento são previstos para fluidos não anômalos: o deslizamento por defeito, e o deslizamento global [82, 83, 84, 85]. O deslizamento por defeito depende de “pulos” locais e ordenados das partículas do fluido na camada de contato. Esses pulos ocorrem devido a presença de uma desordem no estado de equilíbrio da camada de contato e obedecem uma dinâmica de Arrhenius. Já o deslizamento global ocorre quando todas as partículas da camada de contato deslizam na direção do escoamento.

É possível verificar a ocorrência desses mecanismos de deslizamento através da análise do movimento médio das partículas na camada de contato. Na condição de não deslizamento, as partículas oscilam em torno do mínimo do estado de equilíbrio da interação fluido-parede, ou seja, as partículas do fluido na camada de contato não possuem uma direção preferencial de movimento. Para o deslizamento global todas as partículas do fluido na camada de contato se movem na direção do escoamento.

O movimento das partículas da camada de contato com a placa fixa na direção do escoamento será denominado de “movimento *downstream*”. A probabilidade desse movimento ocorrer será dada pela média temporal da razão do deslocamento total das partículas na camada de contato que se movem na direção do escoamento pelo deslocamento total das partículas na camada de contato (independente da direção), ou matematicamente:

$$P_{MD} = \frac{100}{S} \sum_{i=1}^S \left[ \frac{\sum_{j=1}^{N_{CC}} [x_j(i) - x_j(i-1)] \xi_{ij}}{\sum_{j=1}^{N_{CC}} |x_j(i) - x_j(i-1)|} \right], \quad (2.15)$$

onde  $S$  é o número de passos de simulação,  $N_{CC}$  é número de partículas na camada de contato,  $x_j(i) - x_j(i-1)$  é o deslocamento da partícula  $j$  entre os passos de simulação  $i-1$  e  $i$ , e  $\xi_{ij}$  é uma função degrau. Se o deslocamento ocorre na direção do escoamento ( $x_j(i) - x_j(i-1) \geq 0$ ), então  $\xi_{ij} = 1$ , e se o deslocamento ocorre na direção oposta, ( $x_j(i) - x_j(i-1) < 0$ ), então  $\xi_{ij} = 0$ .

Determinar a velocidade de escoamento que promove uma transição entre diferentes condições de contorno de deslizamento não é trivial. Para estimar um valor para a

velocidade de líquido transição entre essas condições de contorno utilizamos um ajuste logístico nos resultados da probabilidade do movimento *downstream* ocorrer em função da velocidade,  $v_x$ , da placa 1. O ajuste utilizado é do tipo

$$P_{MD} = 100 - \frac{50}{(1 + (v_x/v_0)^\alpha)}, \quad (2.16)$$

onde o parâmetro de ajuste  $v_0$  é o ponto médio da curva logística e está relacionado com a velocidade da placa 1 necessária para promover o deslizamento global, e  $\alpha$  é a declividade da curva logística e está relacionada com o aumento da velocidade necessário para promover a transição entre o deslizamento por defeito e o deslizamento global [85].

# Capítulo 3

## Resultados e discussão

Nesse capítulo apresentamos os resultados do comportamento de um fluido tipo água confinado entre placas paralelas rugosas e termalizadas. A análise será dividida em duas sessões distintas. A primeira parte da discussão dos resultados será focada no sistema sem escoamento, referente a primeira parte das simulações, onde  $v_x = 0$ . A segunda parte da discussão dos resultados será dedicada à análise dos resultados obtidos após provocarmos o escoamento ( $v_x > 0$ ).

### 3.1 Sistema em equilíbrio

Com a finalidade de compreender as propriedades termodinâmicas do fluido anômalo sob confinamento analisamos o diagrama pressão versus densidade. Como discutido anteriormente o cálculo da pressão foi separado entre as direções não confinada e confinada. A Figura 3.1 mostra a pressão nas direções paralela (a) e transversal (b) em função da densidade para diversas temperaturas. Na direção paralela às placas, todas as isotermas apresentam um comportamento monotônico de  $P_{\parallel}$  como função de  $\rho$ . Já na direção transversal é observado um comportamento não monotônico para isotermas abaixo de  $T_{c3} = 0.400$ . As isotermas abaixo desse valor apresentam *loops* de van der Waals, que são característicos de transições de fase de primeira ordem.

A partir da construção de Maxwell determinamos as densidades de coexistência de fases, tendo sido determinadas três regiões de coexistência de fases que culminam em três pontos críticos. Essas regiões e os pontos críticos são mostrados na Figura 3.2, onde  $T_{c1} = 0.125$ ,  $\rho_{c1} = 0.1620$  (círculo vazado);  $T_{c2} = 0.225$ ,  $\rho_{c2} = 0.2194$  (quadrado vazado); e  $T_{c3} = 0.400$ ,  $\rho_{c3} = 0.3502$  (losango vazado). Na Figura 3.2 também estão sinalizadas diferentes fases observadas nas linhas de transição (algarismos de I a X). Para temperatura  $T = 0.075$ , as densidades sinalizadas valem  $\rho_I = 0.1595$ ,  $\rho_{II} = 0.1767$ ,  $\rho_{III} = 0.2005$ ,

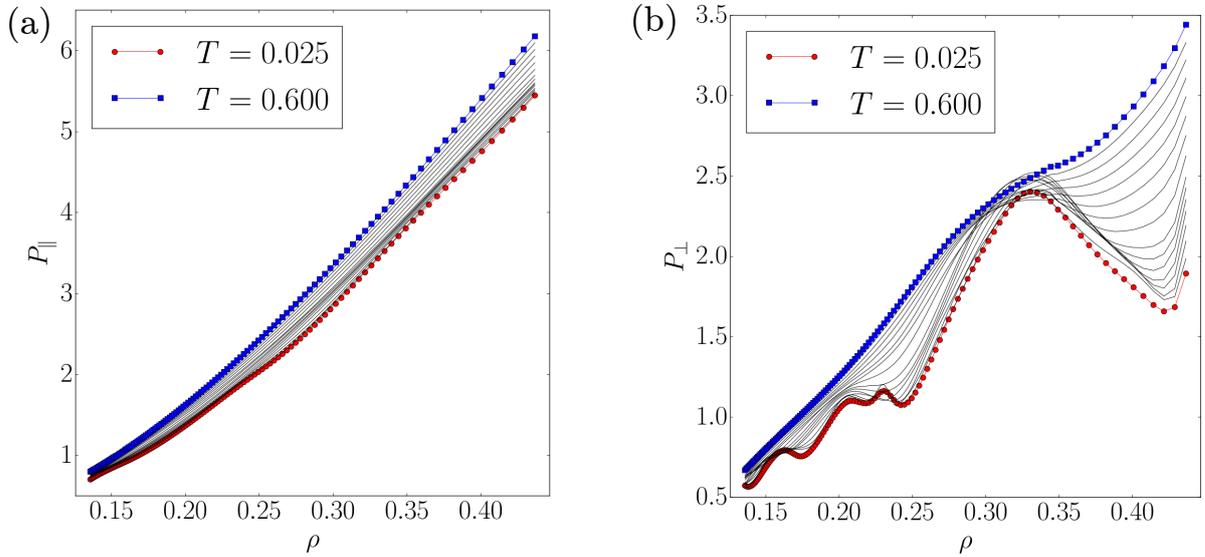


Figura 3.1: Diagramas  $P \times \rho$  para vários valores de temperaturas. Por simplicidade apenas o maior e o menor valor de  $T$  estão destacados. (a) Pressão paralela. (b) Pressão transversal.

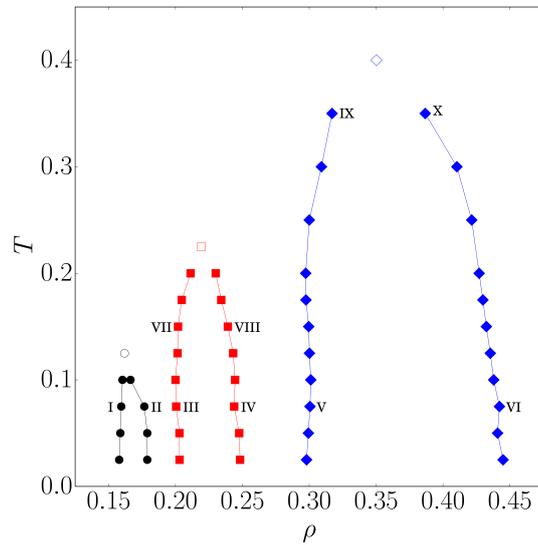


Figura 3.2: Diagrama da temperatura em função da densidade para as regiões de coexistência de fases e pontos críticos.

$\rho_{IV} = 0.2439$ ,  $\rho_V = 0.3006$ , e  $\rho_{VI} = 0.4422$ . Para a temperatura de  $T = 0.150$  as densidades sinalizadas valem  $\rho_{VII} = 0.2019$ , e  $\rho_{VIII} = 0.2391$ . E para temperatura de  $T = 0.350$ , as densidades sinalizadas valem  $\rho_X = 0.3171$ , e  $\rho_{XI} = 0.3867$ . As transições

observadas ocorrem devido a uma transição estrutural do fluido. Nesse confinamento o sistema se organiza em camadas e em cada transição o número de camadas de fluido muda. A seguir analisaremos diferentes propriedades para cada par de pontos sinalizados, com a finalidade de caracterizar as transições de fase obtidas.

### 3.1.1 Pontos I e II

Nessa sub-sessão os pontos I e II serão analisados e seus comportamentos serão comparados. A temperatura para os dois pontos é de 0.075 e as densidades são  $\rho_I = 0.1595$  e  $\rho_{II} = 0.1767$ . Na Figura 3.3 é apresentado o perfil de densidade na direção confinada dos pontos I (a) e II (b). Nesses gráficos é possível verificar que mesmo a baixas densidades,

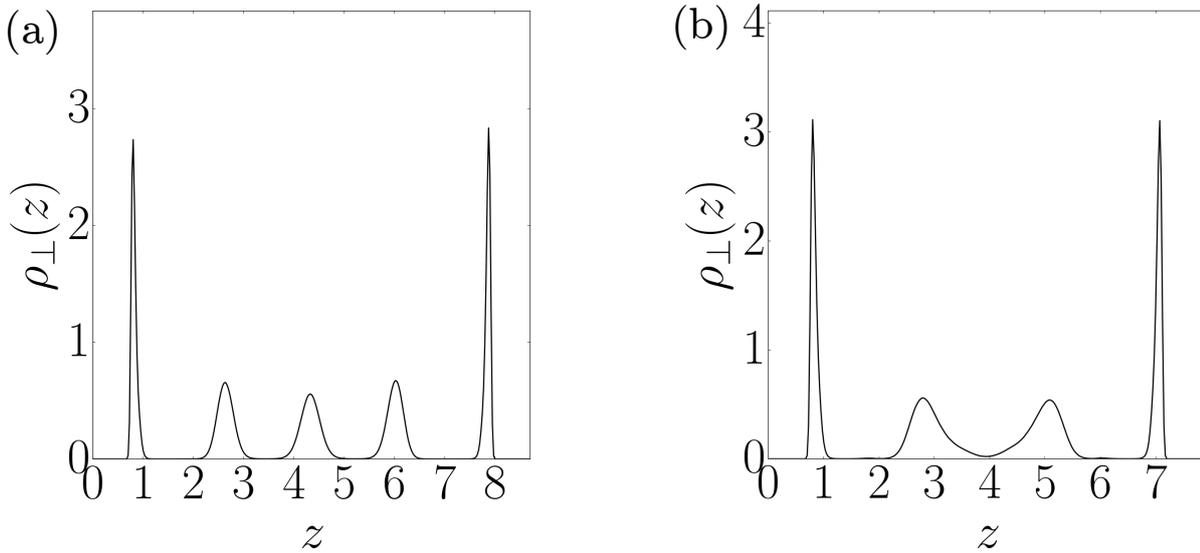


Figura 3.3: Perfil de densidade transversal à  $T = 0.075$  para (a) o ponto I ( $\rho_I = 0.1595$ ) e para (b) o ponto II ( $\rho_{II} = 0.1767$ ).

o sistema se estrutura em camadas e que a quantidade de camadas está relacionada com a densidade do sistema, sendo cinco camadas para  $\rho_I$  e quatro para  $\rho_{II}$ .

A estrutura assumida pela camada de contato em cada um desses pontos é determinada através da função de distribuição radial paralela. Esse resultado é apresentado na figura 3.4. As duas densidades apresentam  $g_{\parallel}(r_{\parallel})$  semelhantes e características de um estado com um certo ordenamento e alguma difusão.

O caráter difusivo é confirmado através do deslocamento quadrático médio paralelo que é mostrado na figura 3.5. O coeficiente de difusão foi determinado através da equação 2.14 (utilizando o intervalo  $\tau = 10^2$  até  $10^4$ ), sendo obtido para os dois casos uma difusão do

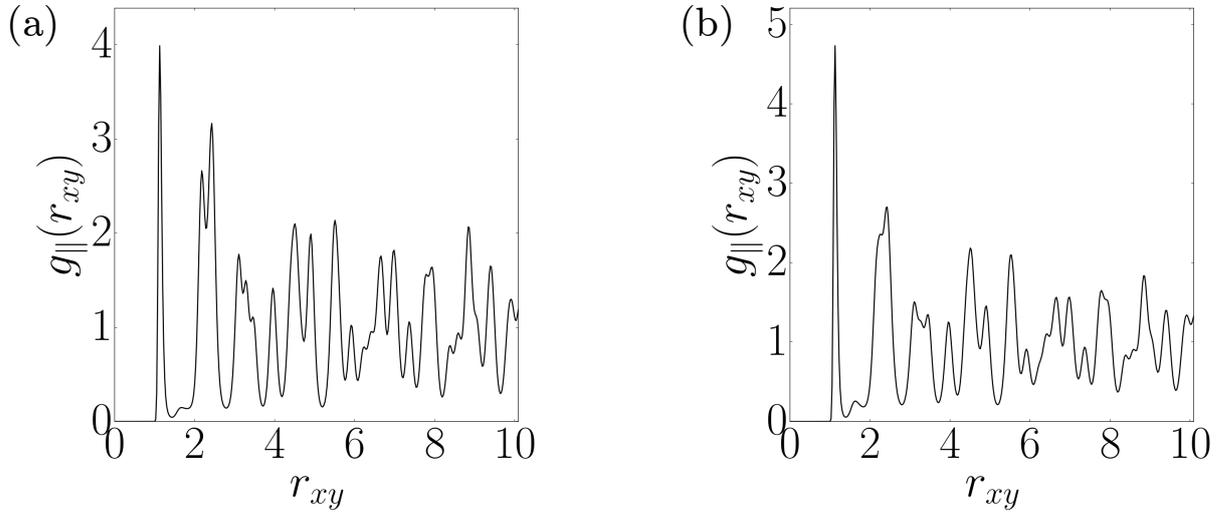


Figura 3.4: Função de distribuição radial paralela da camada de contato à  $T = 0.075$  para (a) o ponto I ( $\rho_I = 0.1595$ ) e para (b) o ponto II ( $\rho_{II} = 0.1767$ ).

tipo Fick. O ponto I (fig. 3.5 (a)) apresenta um coeficiente de difusão igual a  $D_I = 0.0009$ ,

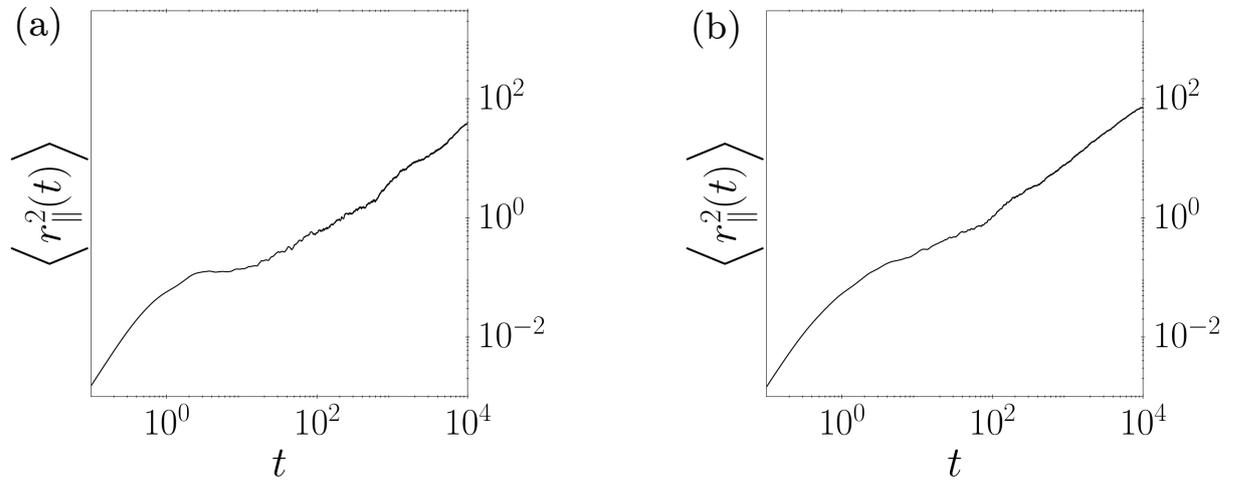


Figura 3.5: Deslocamento quadrático médio paralelo à  $T = 0.075$  para (a) o ponto I ( $\rho_I = 0.1595$ ) e para (b) o ponto II ( $\rho_{II} = 0.1767$ ).

enquanto o ponto II (fig. 3.5 (b)) possui um coeficiente de difusão igual a  $D_{II} = 0.0026$ . Seguindo a literatura chamaremos fases com certa estrutura e certa mobilidade de cristal-líquido.

Para diferenciar as duas fases cristal-líquido apresentamos na figura 3.6 uma fotografia das partículas do fluido presentes na camada de contato depois de equilibrado o sistema.

A partir dessas fotografia é possível verificar que a transição para baixas densidades e



Figura 3.6: Fotografia da camada de contato à  $T = 0.075$  para (a) o ponto I ( $\rho_I = 0.1595$ ) e para (b) o ponto II ( $\rho_{II} = 0.1767$ ).

baixa temperatura se dá entre cristais-líquidos de diferentes estruturas.

### 3.1.2 Pontos III e IV

Nessa sub-sessão os pontos III e IV serão analisados e seus comportamentos serão comparados. A temperatura para os dois pontos é de 0.075 e as densidades são  $\rho_{III} = 0.2005$  e  $\rho_{IV} = 0.2439$ . Na Figura 3.7 é apresentado o perfil de densidade dos pontos III (a) e IV (b). Nesses gráficos é possível verificar que o sistema se mantém estruturado em camadas para as duas densidades, apresentando quatro camadas para  $\rho_{III}$  e três camadas para  $\rho_{IV}$ .

A estrutura assumida pela camada de contato em cada um desses pontos é determinada através da função de distribuição radial paralela. Esse resultado é apresentado na figura 3.8. O resultado para as duas densidades mostram funções de distribuições radiais mais estruturadas do que para os casos I e II.

O caráter difusivo é confirmado através do deslocamento quadrático médio paralelo que é mostrado na figura 3.9. Apesar dos dois sistemas apresentarem uma função de distribuição radial similar para os pontos III e IV, o comportamento da difusão desses pontos, observado a partir da figura 3.9, revela que a mobilidade em cada caso é diferente. No caso da densidade mais baixa,  $\rho_{III}$  (fig. 3.9 (a)), o sistema apresenta uma difusão Fick com  $D_{III} = 0.0025$  (valor muito próximo ao obtido para  $D_{II}$ ). O deslocamento quadrático médio paralelo para densidade  $\rho_{IV}$  (fig. 3.9 (b)) apresenta dois regimes, indicando que o sistema difunde em ciclos num comportamento de “adere-desliza”, ou *stick-slip* (em literatura inglesa). Na região onde o sistema está deslizando, o coeficiente de difusão é

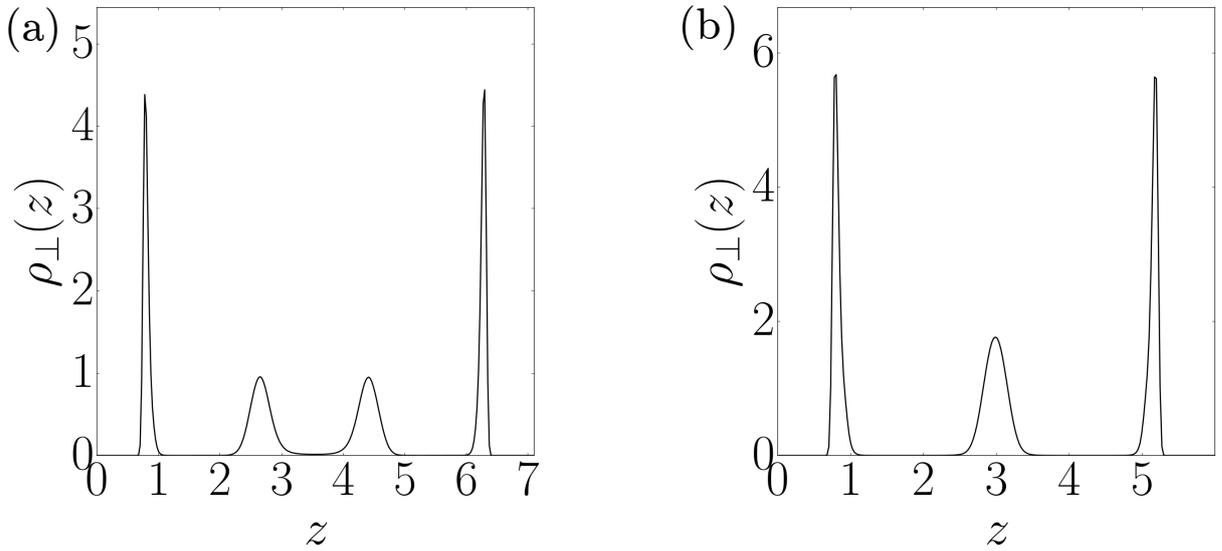


Figura 3.7: Perfil de densidade transversal à  $T = 0.075$  para (a) o ponto III ( $\rho_{III} = 0.2005$ ) e para (b) o ponto IV ( $\rho_{IV} = 0.2439$ ).

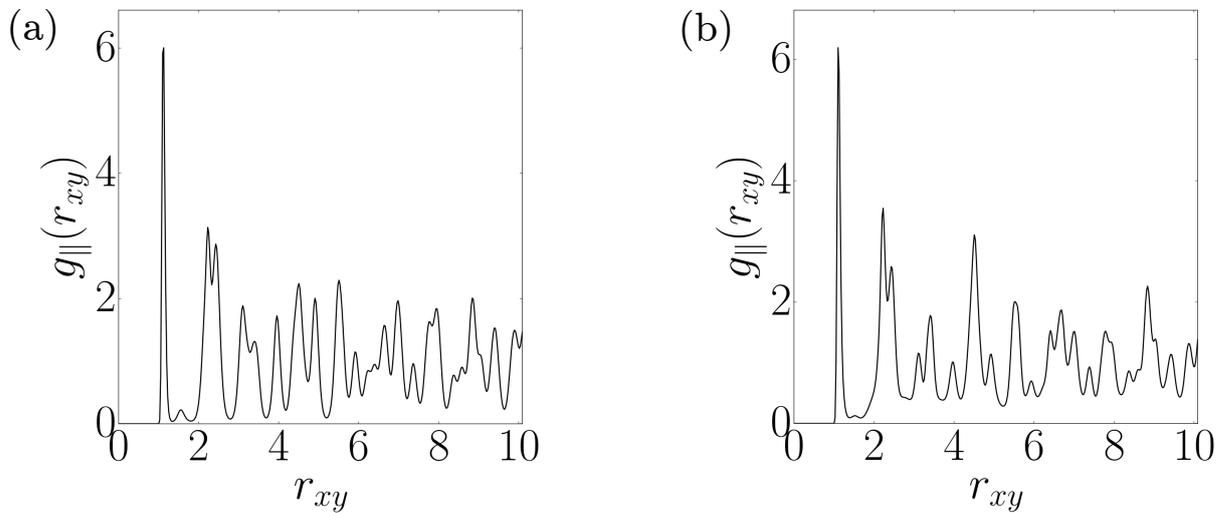


Figura 3.8: Função de distribuição radial paralela da camada de contato à  $T = 0.075$  para (a) o ponto III ( $\rho_{III} = 0.2005$ ) e para (b) o ponto IV ( $\rho_{IV} = 0.2439$ ).

$$D_{IV} = 0.0258$$

A fotografia apresentadas na figura 3.10 (a) mostram uma estruturação para o ponto III muito semelhante ao visto para o ponto II. As fases II e III apresentam difusão e estruturação semelhantes, portanto a fase também será considerada cristal-líquida. Para ponto IV, 3.10 (b) temos duas fotografias distintas para caracterizar o fluido. Cada fo-

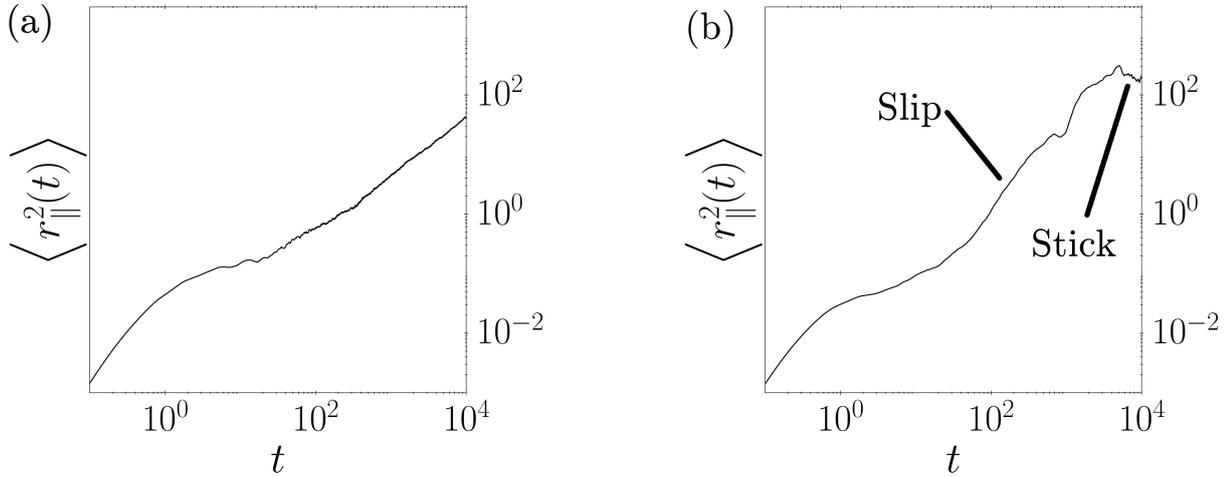


Figura 3.9: Deslocamento quadrático médio paralelo à  $T = 0.075$  para (a) o ponto III ( $\rho_{III} = 0.2005$ ) e para (b) o ponto IV ( $\rho_{IV} = 0.2439$ ).

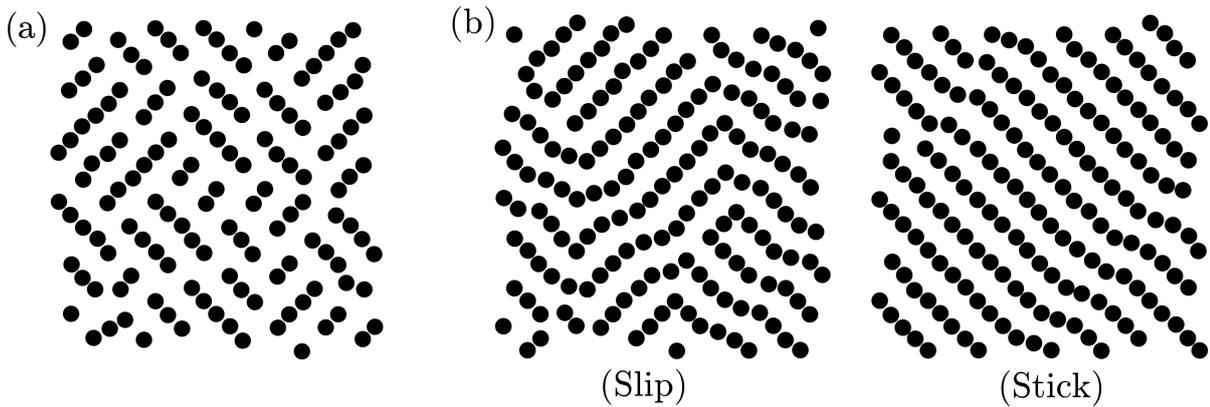


Figura 3.10: Fotografia da camada de contato à  $T = 0.075$  para (a) o ponto III ( $\rho_{III} = 0.2005$ ) e para (b) o ponto IV ( $\rho_{IV} = 0.2439$ ).

tografia representa a estruturação do fluido em um dos regimes difusivos observados na figura 3.9 (a). A primeira fotografia apresenta uma fase caracterizada por linhas desordenadas e ocorre quando o sistema apresenta uma difusão maior: *slip*. A segunda fotografia apresenta uma fase caracterizada por linhas, essa fase ocorre quando o sistema quase não difunde, ou está *stick*. Esse resultado vai ao encontro com resultados computacionais de que o comportamento *stick-slip* está associado com uma transição de fase bidimensional líquido/sólido contínua. A presença de uma mudança de fase sólido/líquido sem a transição de primeira ordem ou contínua, apesar de incomum ocorre em sistemas bidimensionais [138, 145]. Na região da parede o sistema forma uma estrutura bidimensional e o que

observamos é comparável com isso.

### 3.1.3 Pontos V e VI

Nessa sub-sessão os pontos V e VI serão analisados e seus comportamentos serão comparados. A temperatura para os dois pontos é de 0.075 e as densidades são  $\rho_V = 0.3006$  e  $\rho_{VI} = 0.4422$ . Na Figura 3.11 é apresentado o perfil de densidade dos pontos V (a) e VI (b). O perfil de densidade transversal mostra uma transição entre um sistema de

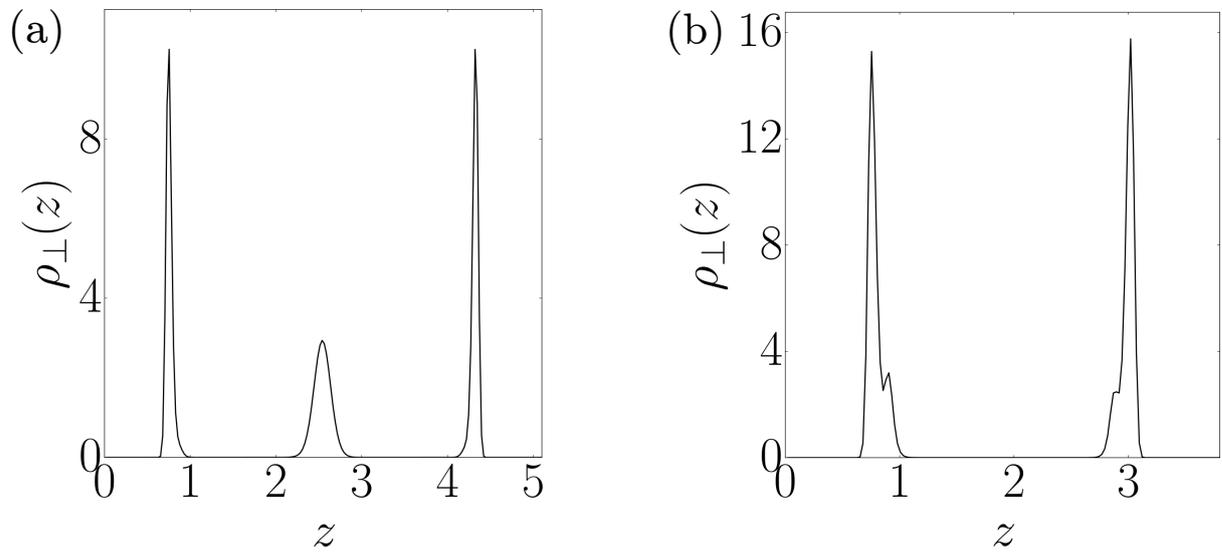


Figura 3.11: Perfil de densidade transversal à  $T = 0.075$  para (a) o ponto V ( $\rho_V = 0.3006$ ) e para (b) o ponto VI ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ).

três camadas ( $\rho_V = 0.3006$ ) para um sistema com apenas duas camadas ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ).

A estrutura assumida pela camada de contato em cada um desses pontos é determinada através da função de distribuição radial paralela. Esse resultado é apresentado na figura 3.12. O resultado para as duas densidades mostram funções de distribuição radial paralela típicas de sólido/amorfo.

O caráter difusivo é verificado através do deslocamento quadrático médio paralelo que é mostrado na figura 3.13. Para o ponto V (fig. 3.13 (a)), o coeficiente de difusão é igual a  $D_V = 0.0002$ . Para a maior densidade ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ) a mobilidade apresentada na figura 3.13 (b) é praticamente nula, indicando um sistema solidificado.

A fotografia apresentadas na figura 3.14 (b) apresenta uma estrutura sólida hexagonal para a maior densidade. A fotografia apresentadas na figura 3.14 (a) mostra que o ponto V apresenta uma fase de linhas desordenadas. Por apresentar uma fase desordenada, com

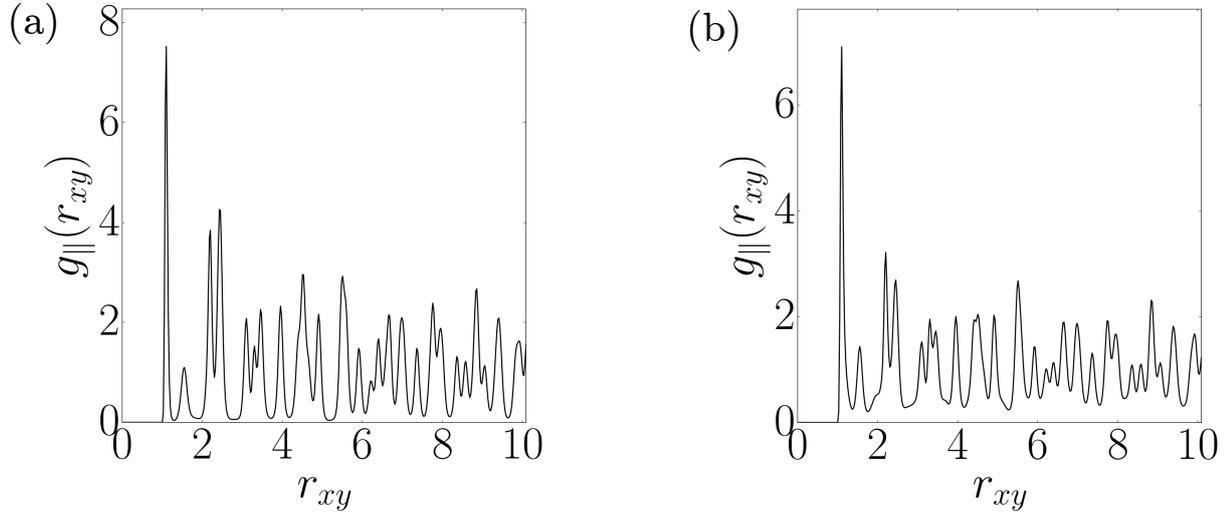


Figura 3.12: Função de distribuição radial paralela da camada de contato à  $T = 0.075$  para (a) o ponto V ( $\rho_V = 0.3006$ ) e para (b) o ponto VI ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ).

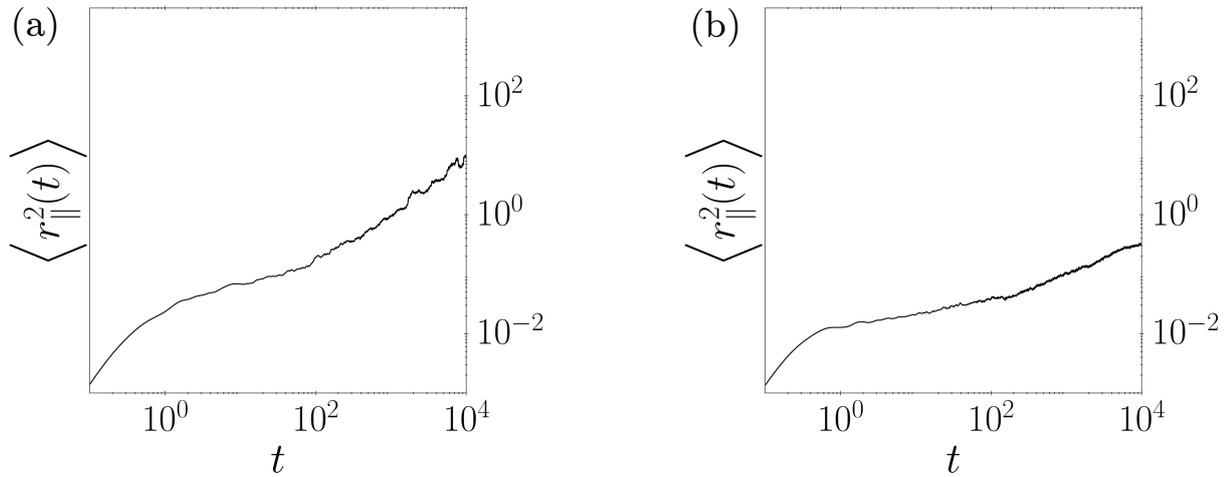


Figura 3.13: Deslocamento quadrático médio paralelo à  $T = 0.075$  para (a) o ponto V ( $\rho_V = 0.3006$ ) e para (b) o ponto VI ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ).

certa difusão, esta fase é considerada uma fase cristal-líquido. Um pequeno aumento na densidade, de  $\rho_{IV} = 0.2439$  para  $\rho_V = 0.3006$ , destruiu a transição contínua *stick-slip*. Na densidade  $\rho_V = 0.3006$  temos apenas a parte do comportamento *slip* observado para  $\rho_{IV} = 0.2439$ , sendo a fase cristal-líquido de linhas desordenadas observada nos dois casos.



Figura 3.14: Fotografia da camada de contato à  $T = 0.075$  para (a) o ponto V ( $\rho_V = 0.3006$ ) e para (b) o ponto VI ( $\rho_{VI} = 0.4422$ ).

### 3.1.4 Pontos VII e VIII

Além de analisar as mudanças de fase em função da densidade, também analisamos as mudanças de fase com o aumento da temperatura. Nessa sub-sessão os pontos VII e VIII serão analisados e seus comportamentos serão comparados. A temperatura para os dois pontos é de 0.150 e as densidades são  $\rho_{VII} = 0.2019$  e  $\rho_{VIII} = 0.2391$ . Na Figura 3.15 é apresentado o perfil de densidade dos pontos VII (a) e VIII (b). O perfil de densidade

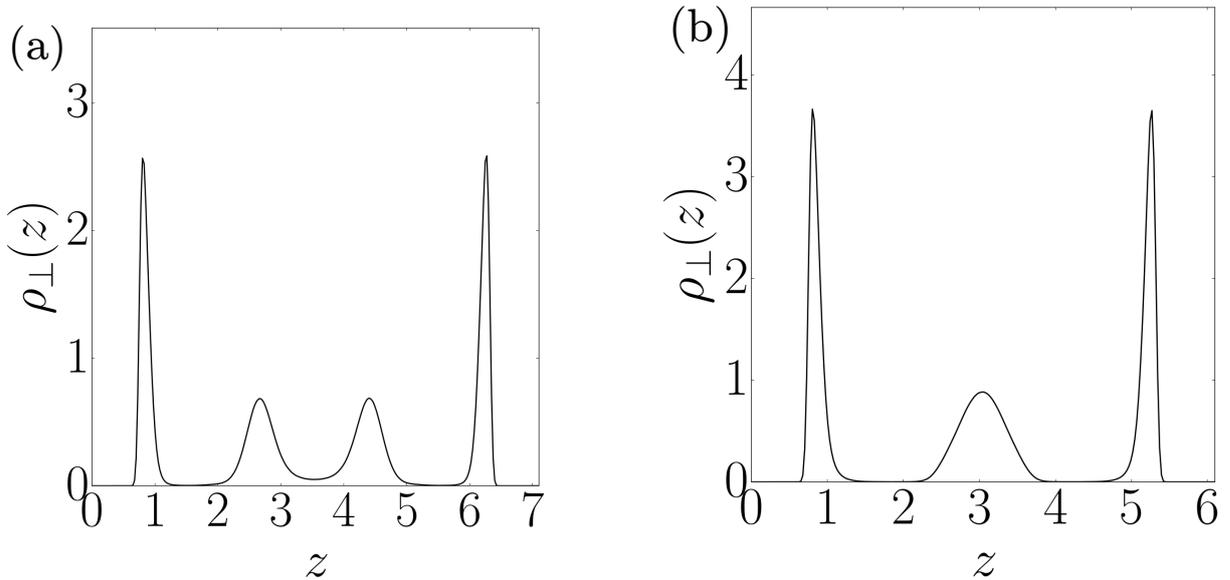


Figura 3.15: Perfil de densidade transversal à 0.150 para (a) o ponto VII ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) e para (b) o ponto VIII ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ).

transversal mostra encontramos transição de quatro camadas ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) para um

sistema de três camadas ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ).

A estrutura assumida pela camada de contato em cada um desses pontos é determinada através da função de distribuição radial paralela. Esse resultado é apresentado na figura 3.16. O resultado para as duas densidades mostram que, apesar do sistema apresentar

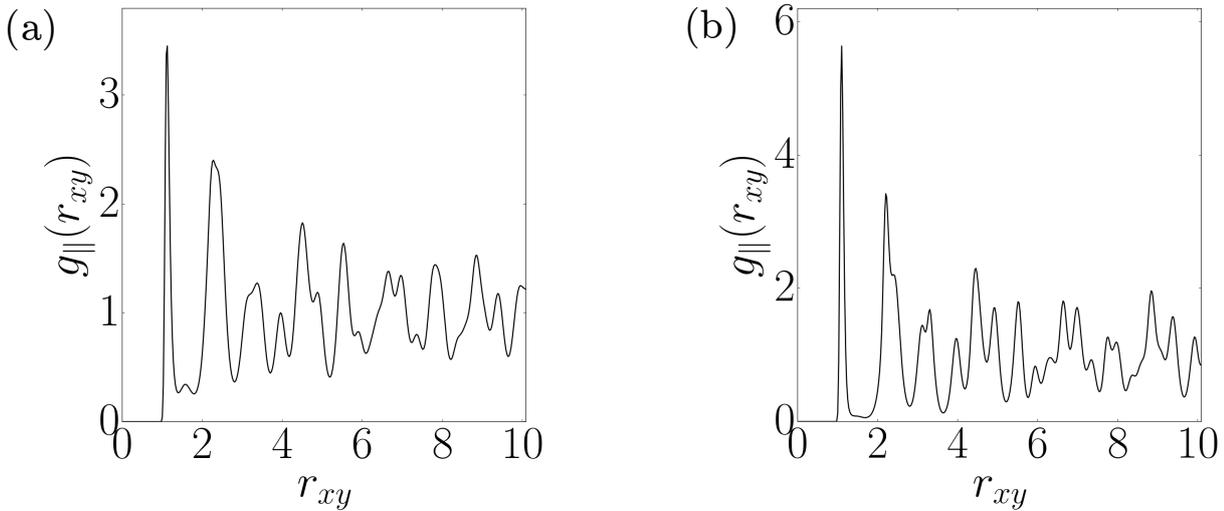


Figura 3.16: Função de distribuição radial paralela da camada de contato à 0.150 para (a) o ponto VII ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) e para (b) o ponto VIII ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ).

o mesmo número de camadas que o observado para os pontos III e IV, as funções de distribuição radial apresentam uma menor estruturação do fluido na camada de contato.

O caráter difusivo é verificado através do deslocamento quadrático médio paralelo que é mostrado na figura 3.17. Para o ponto VII (fig. 3.17 (a)), o coeficiente de difusão é igual a  $D_{VII} = 0.0246$ , e para o ponto VIII (fig. 3.17 (b)), o coeficiente de difusão é igual a  $D_{VIII} = 0.0022$ .

Para separar as fases, olhamos uma fotografia da camada de contato. Na densidade  $\rho_{VII} = 0.2019$  e temperatura 0.150, figura 3.18 (a), o sistema apresenta certa estruturação, mas as linhas são mais desordenada do que visto para  $\rho_{VIII} = 0.2391$ . Uma diferença significativa com o aumento da temperatura é a destruição do comportamento *stick-slip* observada no ponto IV. Na densidade  $\rho_{VIII} = 0.2391$  o sistema se estrutura em linhas ordenadas, figura 3.18 (b), como no ponto IV, mas mantém essa estrutura durante toda a simulação sem apresentar nenhuma mudança de comportamento difusivo.

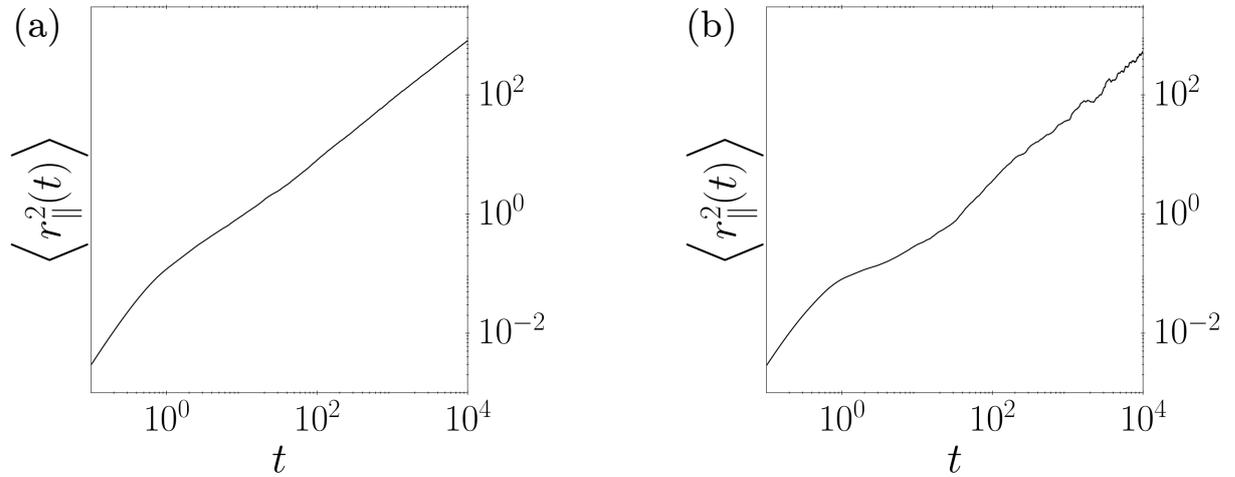


Figura 3.17: Deslocamento quadrático médio paralelo à 0.150 para (a) o ponto VII ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) e para (b) o ponto VIII ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ).



Figura 3.18: Fotografia da camada de contato à 0.150 para (a) o ponto VII ( $\rho_{VII} = 0.2019$ ) e para (b) o ponto VIII ( $\rho_{VIII} = 0.2391$ ).

### 3.1.5 Pontos X e XI

Nessa sub-sessão os pontos X e XI serão analisados e seus comportamentos serão comparados. A temperatura para os dois pontos é de 0.350 e as densidades são  $\rho_X = 0.3171$  e XI  $\rho_{XI} = 0.3867$ . Na Figura 3.19 é apresentado o perfil de densidade dos pontos X (a) e XI (b). O perfil de densidade transversal mostra que a estruturação por camadas se mantém, sendo três camadas para  $\rho_X = 0.3171$  e duas para  $\rho_{XI} = 0.3867$ .

A estrutura assumida pela camada de contato em cada um desses pontos é determinada através da função de distribuição radial paralela. Esse resultado é apresentado na figura 3.20. O resultado para as duas densidades apresentam um sistema líquido, mesmo para

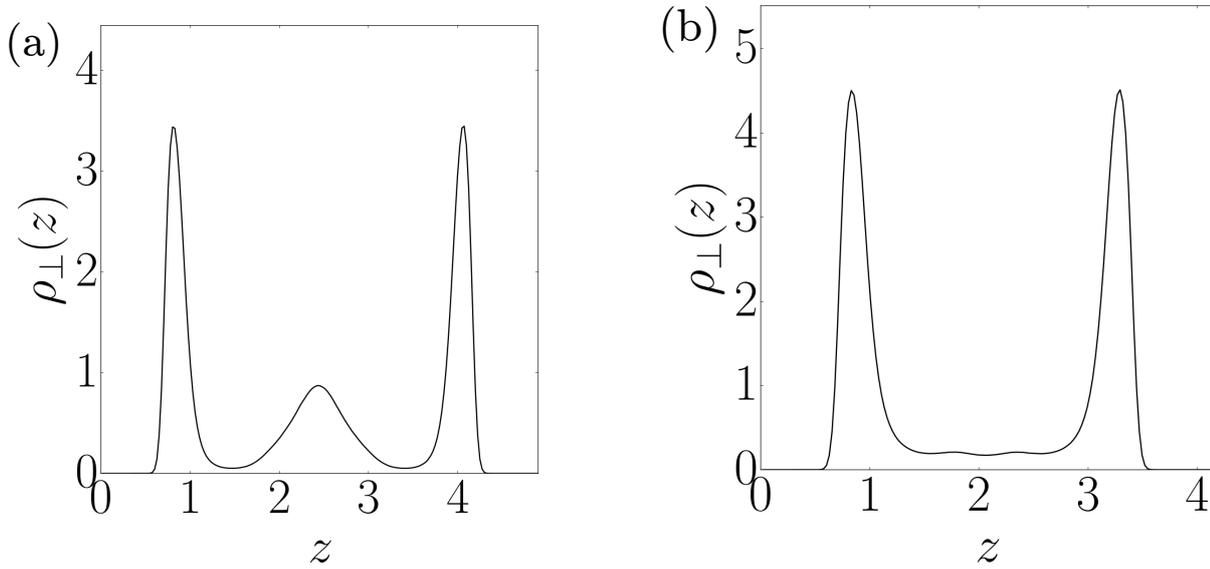


Figura 3.19: Perfil de densidade transversal à 0.350 para (a) o ponto X ( $\rho_X = 0.3171$ ) e para (b) o ponto XI ( $\rho_{XI} = 0.3867$ ).

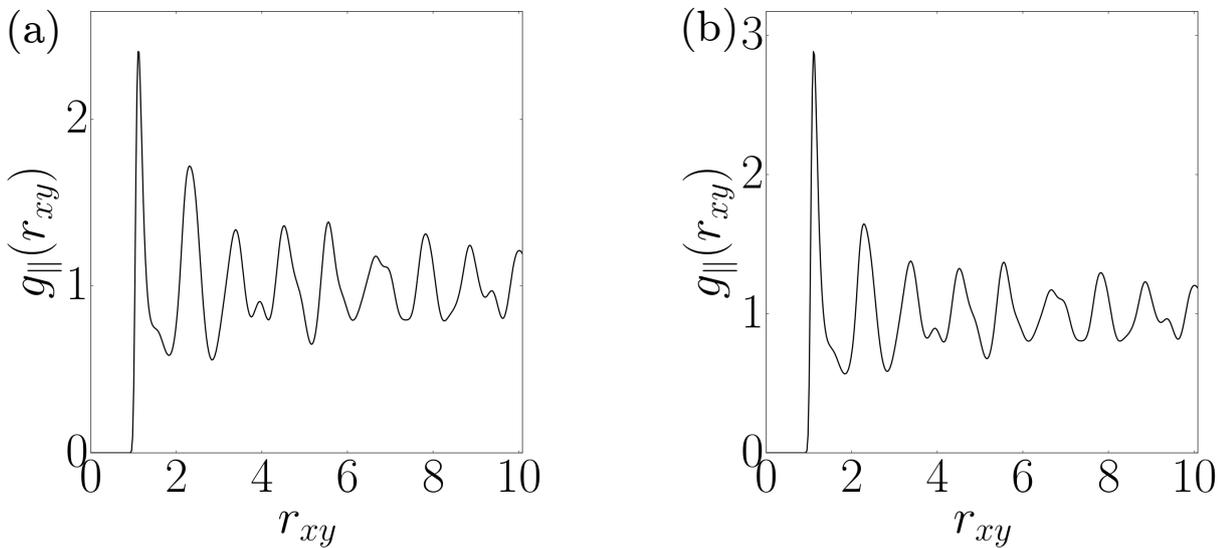


Figura 3.20: Função de distribuição radial paralela da camada de contato à 0.350 para (a) o ponto X ( $\rho_X = 0.3171$ ) e para (b) o ponto XI ( $\rho_{XI} = 0.3867$ ).

a mais alta densidade.

O caráter difusivo é verificado através do deslocamento quadrático médio paralelo que é mostrado na figura 3.21. Para o ponto X (fig. 3.21 (a)), o coeficiente de difusão é igual a  $D_X = 0.0856$ , e para o ponto XI (fig. 3.21 (b)), o coeficiente de difusão é igual a

$$D_{XI} = 0.0521.$$

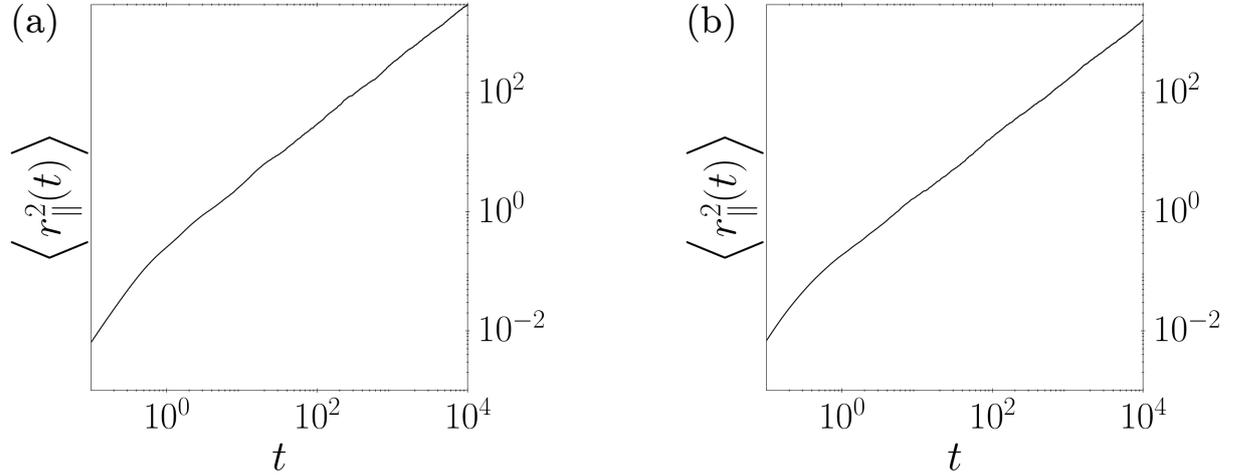


Figura 3.21: Deslocamento quadrático médio paralelo à 0.350 para (a) o ponto X ( $\rho_X = 0.3171$ ) e para (b) o ponto XI ( $\rho_{XI} = 0.3867$ ).

Para separar as fases, olhamos uma fotografia da camada de contato dadas na figura 3.22. As duas estruturas são características de fluidos. Essa transição entre líquidos de diferentes densidades termina no ponto crítico ilustrado pelo losango azul, no ponto  $T_{c3} = 0.400$ ,  $\rho_{c3} = 0.3502$  da Figura 3.2.



Figura 3.22: Fotografia da camada de contato à 0.350 para (a) o ponto X ( $\rho_X = 0.3171$ ) e para (b) o ponto XI ( $\rho_{XI} = 0.3867$ ).

### 3.2 Escoamento de Couette

Para provocar o escoamento a placa 1 foi posta em movimento com diferentes velocidades  $v_x$ . A probabilidade do movimento *downstream* ocorrer foi calculada para cada conjunto de valores  $\rho$ ,  $T$ ,  $v_x$ . O comportamento típico de  $P_{MD}$  em função da velocidade da placa 1 é mostrado na figura 3.23, onde a densidade nos gráficos (a) e (b) são iguais a 0.14. A figura 3.23 (a) mostra o comportamento típico de  $P_{MD}$  para  $T = 0.025$ , que é uma temperatura abaixo das temperaturas críticas apresentadas na figura 3.2 (região de coexistência de fases), enquanto figura 3.23 (b) mostra o comportamento típico para para  $T = 0.650$ , que é uma temperatura acima das temperaturas críticas apresentadas na figura 3.2 (região supercrítica).

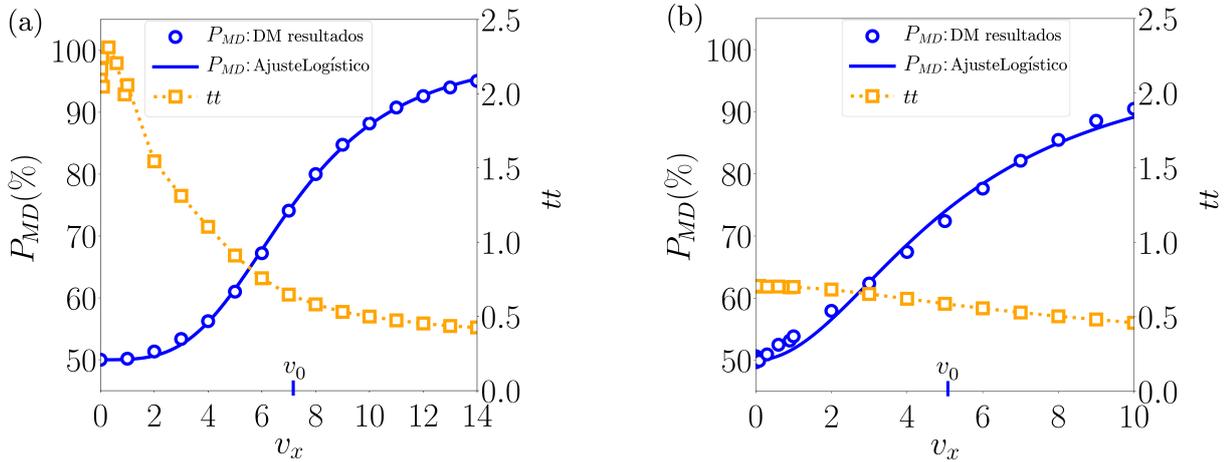


Figura 3.23: Eixo da esquerda: probabilidade do movimento *downstream* em função da velocidade da placa 1. Círculos representam os resultados obtidos através das simulações e a linha sólida o ajuste logístico do tipo apresentado na Eq. 2.16. Eixo da direita: parâmetro de ordem translacional em função da velocidade da placa 1 (quadrados amarelos). Na Fig. 3.23 (a)  $\rho = 0.14$ ,  $T = 0.025$ ,  $v_0 = 7.15(4)$  e  $\alpha = 3.39(7)$ , e na Na Fig. 3.23 (b)  $\rho = 0.14$ ,  $T = 0.650$ ,  $v_0 = 5.2(1)$  e  $\alpha = 1.97(9)$ .

Para a temperatura de  $T = 0.025$  (Fig. 3.23 (a)) três regiões distintas de  $P_{MD}$  são observadas. Para baixas velocidades da placa 1, 50% das partículas se movem na direção do escoamento, enquanto as outras 50% se movem na direção contrária. Para  $\rho = 0.14$  e  $T = 0.025$ , a condição de não deslizamento se mantém válida até  $v_x < 2$ . Conforme a velocidade da placa 1 aumenta,  $P_{MD}$  também aumenta, levando a condição de deslizamento por defeito, onde um pouco mais de 50% das partículas se movem na direção do escoamento. Aumentando ainda mais a velocidade da placa 1, o sistema atinge o regime de deslizamento global, quando  $v_x > v_0$ , o que implica que a maior parte das partículas

do fluido se movem na direção do escoamento. Para caracterizar a transição entre essas diferentes condições de contorno, utilizamos o ajuste logístico dado na equação 2.16. Para  $\rho = 0.14$  e  $T = 0.025$ , os parâmetros de ajuste são dados por  $v_0 = 7.15(4)$  e  $\alpha = 3.39(7)$ . Na figura 3.23 (a) também é possível acompanhar o comportamento do parâmetro de ordem translacional (eixo da direita) em função da velocidade da placa 1. Para  $\rho = 0.14$  e  $T = 0.025$  o parâmetro de ordem translacional,  $tt$ , sofre uma grande variação a medida que a velocidade da placa 1 aumenta, e estabiliza para  $v_x > v_0$ . Esse resultado indica que para temperaturas na região de coexistência de fases (Fig. 3.2), as mudanças entre os diferentes regimes de deslizamento estão associadas à mudanças estruturais significativas no fluido.

O comportamento típico da probabilidade do movimento *downstream* na região supercrítica é mostrado na figura 3.23 (b). Para a temperatura de 0.650 o deslizamento por defeito é observado para velocidades muito pequenas da placa 1. A transição para deslizamento global também é observada para menores valores de  $v_x$ , que é caracterizado por menores valores para o parâmetro de ajuste  $v_0$ . Além disso, a transição para o deslizamento global se dá de forma mais suave quando comparado com a transição observada para  $T = 0.025$ , sendo esse comportamento caracterizado por menores valores do parâmetro de ajuste  $\alpha$ . Para  $\rho = 0.14$  e  $T = 0.650$ , os parâmetros de ajuste são dados por  $v_0 = 5.2(1)$  e  $\alpha = 1.97(9)$ , ambos menores que os valores obtidos para o sistema a mesma densidade e temperatura 0.025. O parâmetro de ordem translacional apresentado na figura 3.23 (b) não apresenta uma mudança significativa de valor com o aumento da velocidade da placa 1. Esse resultado indica que, diferentemente do observado na região de coexistência de fases, na região supercrítica a transição entre diferentes regimes de deslizamento não está relacionada com mudanças estruturais significativas do fluido confinado.

Com o objetivo de compreender como a condição de contorno de deslizamento é afetada pelo estado termodinâmico do fluido anômalo, a probabilidade de movimento *downstream* foi calculada para uma grande faixa do diagrama de fases  $T \times \rho$  e para vários valores da velocidade da placa 1. Para cada conjunto  $(T, \rho)$  foi construída um curva  $P_{MD} \times v_x$  similar as curvas apresentadas na figura 3.23, e para cada uma dessas curvas foram obtidos valores para os parâmetros  $v_0$  e  $\alpha$  através do ajuste logístico. A figura 3.24 apresenta os valores do parâmetro  $v_0$  (a) e os valores do parâmetro  $\alpha$  (b) em função da densidade para três temperaturas na região de coexistência de fases.

Analisando a figura 3.24 (a), se compararmos densidades iguais à diferentes temperaturas, teremos a informação de que quanto menor a temperatura maior é a velocidade necessária para promover o deslizamento global. Similarmente, se compararmos tempe-

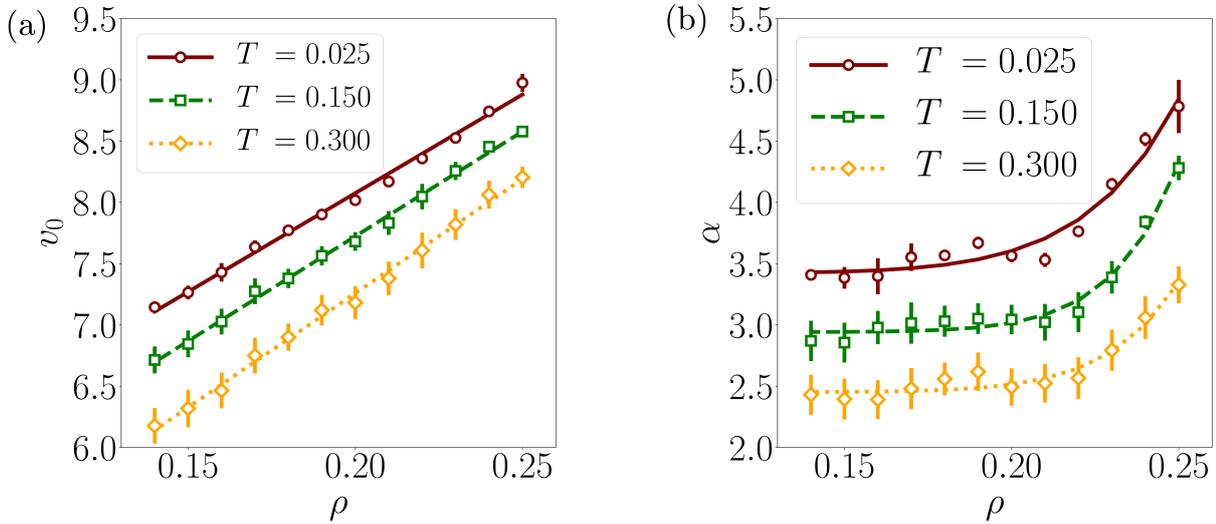


Figura 3.24: (a) Ponto médio da curva logística em função da densidade, onde os símbolos são resultados das simulações e as linhas são ajustes lineares. (b) Declividade da curva logística em função da densidade, onde os símbolos são resultados das simulações e as linhas são ajustes em lei de potência.

raturas iguais à diferentes densidades, conforme o sistema se torna mais denso, ou seja, mais estruturado [105], maior é o valor necessário de  $v_x$  para promover a transição para a condição de contorno de deslizamento global. Portanto, quanto mais estruturado estiver o sistema, maior energia cinética (maior  $v_x$ ) proveniente da placa 1 é necessária para que a transição para deslizamento global aconteça. A figura 3.24 (b) mostra que para densidades baixas a declividade do ajuste logístico é praticamente constante, enquanto que para altas densidades,  $\alpha$  aumenta numa lei de potência.

As linhas apresentadas nos gráficos da figura 3.24, sendo linhas lineares em (a) e linhas em lei de potência em (b), servem de referência para mostrar que os valores dos parâmetros de ajuste  $v_0$  e  $\alpha$  apresentam um comportamento oscilatório conforme a densidade varia. O comportamento oscilatório apresentado nas figuras 3.24 (a) e (b) acontecem nas mesmas densidades nas duas figuras. As oscilações ocorrem aproximadamente entre densidades de 0.16 a 0.17 e entre 0.20 a 0.25. Esses intervalos de densidades são justamente os intervalos onde transições de fases associadas a mudanças no número de camadas foram observadas para o sistema sem escoamento, conforme apresentado anteriormente nas figuras 3.1 e 3.2. Portanto, mesmo o comportamento qualitativo da curva  $P_{MD}$  (fig 3.23) sendo semelhante ao observado para fluidos tipo Lennard-Jones, as pequenas oscilações em  $v_0$  e  $\alpha$  em função das densidade indicam que os valores assumidos pelos parâmetros de ajuste logístico estão relacionados com as estruturas não usuais assumidas pelo fluido tipo água sob

confinamento.

A seguir iremos analisar o comportamento dos parâmetros de ajuste logístico em função da temperatura para diversos valores de densidade. Devido a presença de oscilações nos valores desses parâmetros nas regiões de transição de fase, apenas consideraremos as densidades fora dessas regiões. Observando a figura 3.2 identificamos três regiões de densidade onde não ocorrem transições de fase, sendo que em cada uma dessas regiões o fluido apresenta um número específico de camadas. No intervalo de densidades de 0.14 à 0.16, que identificaremos por região I, o fluido apresenta 5 camadas para o sistema sem escoamento. No intervalo de densidades de 0.18 à 0.19, que identificaremos por região II, o fluido apresenta 4 camadas para o sistema sem escoamento. E no intervalo de densidades de 0.25 à 0.28, que identificaremos por região III, o fluido apresenta 3 camadas para o sistema sem escoamento. Na figura 3.25 é apresentada uma fotografia transversal do sistema para cada uma das três regiões onde o fluido apresenta uma estruturação estável em camadas.

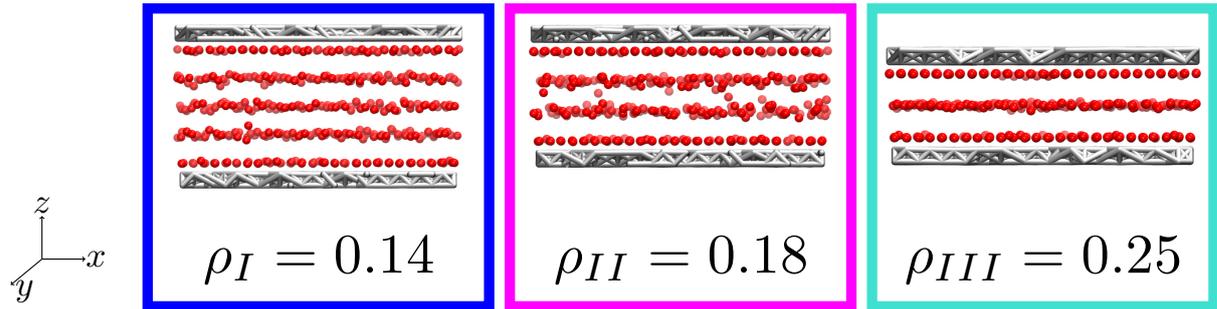


Figura 3.25: Fotografias do fluido tipo água confinado entre placas paralelas, sem escoamento, à  $T = 0.025$ . Para simplificar a visualização, a direção  $y$  foi omitida.

A figura 3.26 (a) mostra o comportamento do ponto médio da curva logística,  $v_0$ , como função da temperatura para densidades nas regiões I (círculos), II (quadrados), e III (losangos), definidas acima. A velocidade de transição decresce linearmente com a temperatura para todas as densidades analisadas. Densidades nas mesmas regiões (mesmo número de camadas) apresentam o mesmo coeficiente de decaimento,  $b$ , no gráfico  $v_0$ -versus-temperatura. Para região I o coeficiente de decaimento é  $b_I = -3.09(2)$ , para a região II,  $b_{II} = -2.92(6)$ , e para a região III,  $b_{III} = -2.4(2)$ .

A figura 3.26 (b) mostra a declividade da curva logística em função da temperatura para as densidades nas regiões I (círculos), II (quadrados), e III (losangos), definidas acima. O parâmetro da declividade decresce exponencialmente com a temperatura, com um ajuste exponencial do tipo  $\alpha = \alpha_0 \exp(-\lambda T)$ . Na região I o coeficiente médio de

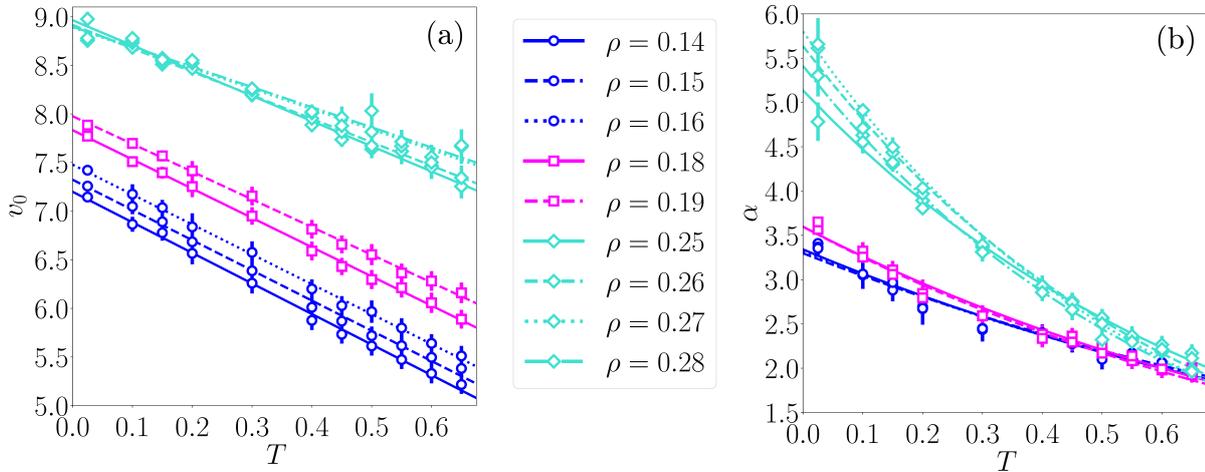


Figura 3.26: (a) Ponto médio da curva logística em função da temperatura, onde os símbolos são resultados das simulações e as linhas são ajustes lineares. (b) Declividade da curva logística em função da temperatura, onde os símbolos são resultados das simulações e as linhas são ajustes exponenciais. Círculos azuis representam sistemas com cinco camadas, quadrados magentas representam sistemas com quatro camadas, e losangos turquesas representam sistemas com três camadas.

decaimento exponencial é  $\lambda_I = 0.84(2)$ , na região II é  $\lambda_{II} = 1.008(6)$ , e na região III é  $\lambda_{III} = 1.62(7)$ . Diferentemente do observado no comportamento do  $v_0$ , a altas temperaturas todas as curvas colapsam. Neste caso  $\alpha$  apresenta o mesmo valor para todas as densidades analisadas.

O fato dos parâmetros  $b_i$  e  $\lambda_i$ , onde  $i = I, II, III$ , serem dependentes do número de camadas assumida pelo fluido tipo água, corrobora a conclusão de que os parâmetros do ajuste logístico estão relacionados com as estruturas não usuais assumidas pelo fluido tipo água sob confinamento. Com o objetivo de compreender como as transições entre diferentes condições de contorno de deslizamento dependem das estruturas não usuais assumidas pelo fluido anômalo, a seguir analisaremos algumas propriedades do fluido em diferentes regimes de escoamento, sempre comparando o comportamento do fluido na região de coexistência de fases ( $T < 0.4$ ), com o comportamento na região supercrítica do diagrama de fases ( $T > 0.4$ ). Para o fluido a uma temperatura de 0.025 e uma densidade de 0.14, a condição de não deslizamento se mantém válida para velocidades da placa 1 abaixo de 2, a condição de deslizamento por defeito ocorre para  $2 < v_x < v_0$ , e a condição de deslizamento global ocorre para  $v_x > v_0$ , onde  $v_0 = 7.15(4)$ . Esses valores foram obtidos através dos resultados apresentados na figura 3.23 (a). A figura 3.27 (a) mostra a dependência do perfil de densidade transversal com a velocidade, para cada condição de contorno de deslizamento, sendo escolhida velocidades dentro dos intervalos descritos

acima. A estruturação em camadas para o caso de não deslizamento ( $v_x < 2$ ) é bastante similar ao observado no caso sem escoamento ( $v_x = 0$ ), e nenhuma troca de partículas entre as camadas é observada (linha sólida na fig. 3.23 (a)). Para velocidades onde ocorre a condição de deslizamento por defeito as camadas estão presentes, mas partículas passam a se mover entre as camadas (linha tracejada na fig. 3.23 (a)). Para velocidades onde ocorre a condição de deslizamento global, as camadas centrais deixam de existir, e um perfil uniforme entre as camadas de contato é observado. Todas as densidades analisadas à  $T = 0.025$  apresentaram o mesmo comportamento.

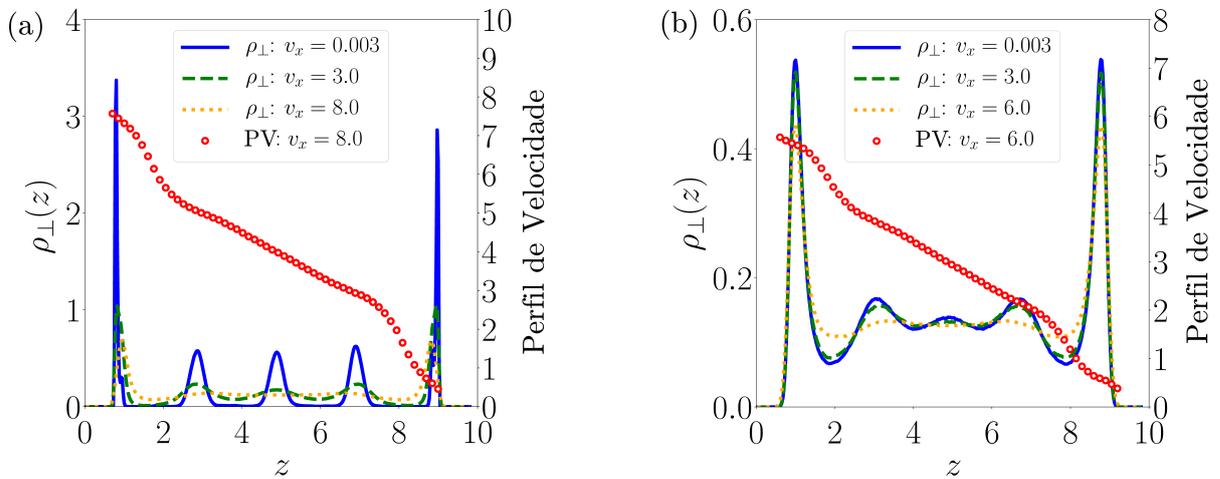


Figura 3.27: Eixo da esquerda: perfil de densidade transversal para uma velocidade da placa 1 em cada condição de contorno de deslizamento, onde (a)  $\rho = 0.14$  e  $T = 0.025$ , e (b)  $\rho = 0.14$  e  $T = 0.650$ . Eixo da direita: perfil de velocidade do fluido para velocidade da placa 1 (b)  $v_x = 8.0$ , e (a)  $v_x = 6.0$ .

Para temperaturas na região supercrítica o cenário é bastante diferente. Nesse intervalo de temperatura nenhuma transição está presente, mesmo no caso de não deslizamento, e o aumento na velocidade da placa 1 promove uma transição suave entre as diferentes condições de contorno, conforme discutido na figura 3.23 (b). A figura 3.27 (b) mostra a dependência do perfil de densidade transversal com a velocidade, para cada condição de contorno de deslizamento, para a densidade de 0.14 à  $T = 0.650$ . Neste caso podemos observar que mesmo para velocidades onde o regime de não deslizamento é válido, como representado por  $v_x = 0.003$  (linha sólida), existe troca de partículas entre as camadas. Essa troca de partículas entre as camadas surge como um efeito do aumento da temperatura do sistema. Neste caso, o deslizamento por defeito não depende de uma mudança estrutural para ocorrer, e é observado para baixas velocidades da placa 1, e não promove nenhuma mudança significativa no perfil de densidade transversal (linha tracejada,  $v_x = 3.0$ , fig.

3.27 (b)). Já na condição de deslizamento global, o perfil de densidade transversal mostra que as camadas centrais foram destruídas, e que o fluido passou a apresentar um perfil homogêneo entre as camadas de contato (linha pontilhada,  $v_x = 6.0$ , fig. 3.27 (b)). Todas as densidades analisadas à  $T = 0.650$  apresentaram o mesmo comportamento.

Além dos perfis de densidade transversal, na figura 3.27 também é possível observar um perfil de velocidade para cada temperatura analisada. Os perfis de velocidade são mostrados apenas para o caso de deslizamento global, e revelam que mesmo nesse regime de deslizamento o perfil de velocidade não é linear. A não linearidade ocorre devido a presença das camadas de contato, e é a causa da dificuldade de realizar um cálculo preciso para o comprimento de deslizamento nesse alto grau de confinamento.

A resposta da estrutura assumida pelo fluido à mudanças na velocidade da placa 1 também foi analisada através da determinação da função de distribuição radial paralela das partículas na camada de contato, nas regiões de coexistência de fases e na região supercrítica do diagrama  $T \times \rho$ . A figura 3.28 mostra a função de distribuição radial da

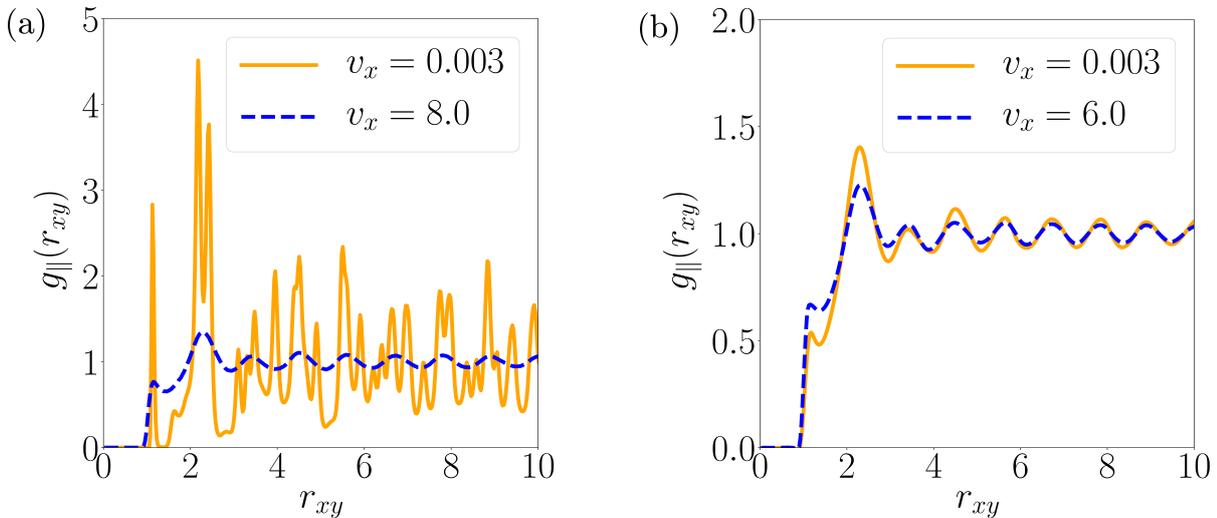


Figura 3.28: Função de distribuição radial da camada de contato para  $\rho = 0.14$  à (a)  $T = 0.025$ , e (b)  $T = 0.650$ .

camada de contato para  $\rho = 0.14$  e diferentes temperaturas. Os resultados são apresentados para uma velocidade onde a condição de não deslizamento é válida, e uma velocidade onde ocorre o deslizamento global. Na região de coexistência de fases ( $T = 0.025$ , fig. 3.28 (a)) o aumento da velocidade da placa 1 leva a uma transição de uma fase cristal-líquida, para uma fase líquida quando  $v_x > v_0$ . Esse comportamento também foi observado para as outras densidades analisadas nessa temperatura. Essa mudança de fase é coerente com

o resultado do parâmetro de ordem translacional apresentado na figura 3.23 (a). Para temperaturas na região supercrítica (fig. 3.28 (b)), o fluido se encontra na fase líquida independente da velocidade da placa 1, e o aumento da velocidade da placa 1 provoca a transição entre diferentes fases líquidas. Para essas temperaturas o valor observado para  $\alpha$  não dependia do número de camadas. O aumento da velocidade da placa 1 fornece energia para o sistema, o que torna possível que mais partículas consigam interagir através da primeira escala do potencial de interação. Esse comportamento da função de distribuição radial paralela da camada de contato foi observado para as outras densidades à  $T = 0.650$ .

A dinâmica do fluido tipo água também foi analisada. Para isso, determinamos o comportamento da difusão. No entanto, devido a simetria do problema, onde o sistema apresenta um confinamento na direção  $z$ , e um escoamento provocado na direção  $x$ , a difusão foi determinada apenas para a direção  $y$ . A figura 3.29 (a) mostra o comportamento da difusão em função da velocidade da placa 1 para diferentes densidades à  $T = 0.025$ . Para valores muito pequenos da velocidade da placa 1, o sistema apresenta uma grande estruturação (como argumentado nos resultados anteriores) o que resulta numa relação não linear, e menor que 1, entre o deslocamento quadrático médio e o tempo. Em outras palavras o sistema apresenta um comportamento subdifusivo, não sendo possível uma determinação para o coeficiente  $D_y$  utilizando o deslocamento quadrático médio. Para

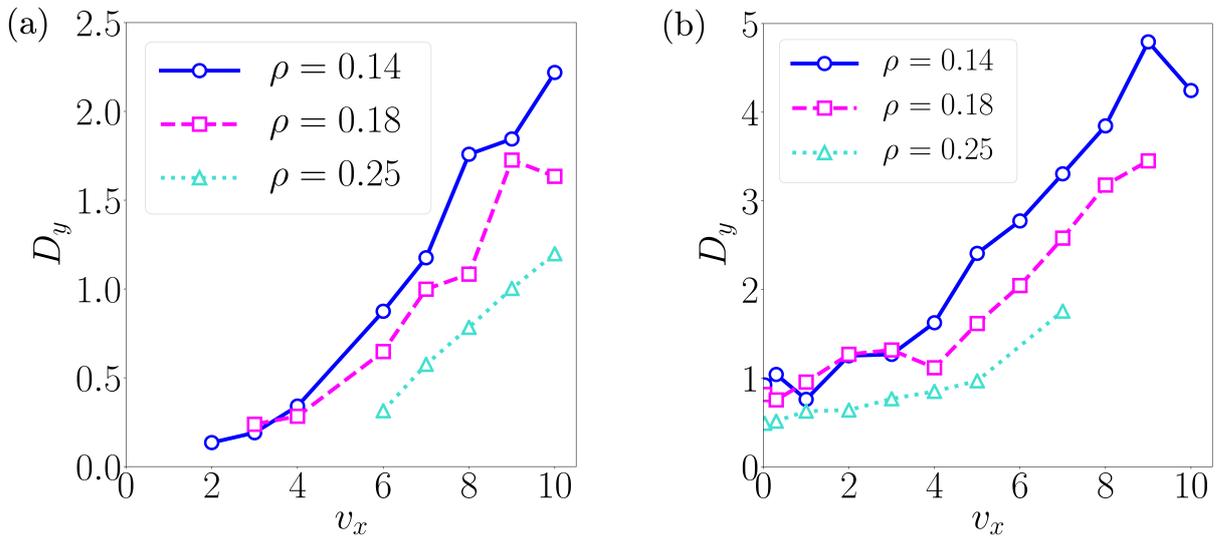


Figura 3.29: Coeficiente de difusão na direção  $y$  em função da velocidade da placa 1 para diferentes densidades à (a)  $T = 0.025$ , e (b)  $T = 0.650$ .

velocidades onde a condição de não deslizamento deixa de ser válida, a difusão da camada de contato passa a ser do tipo Fick, e o coeficiente de difusão pode ser determinado

utilizando a equação 2.14. A figura 3.29 (b) mostra o comportamento do coeficiente de difusão para a região supercrítica, sendo  $T = 0.650$ . Neste caso, a difusão apresenta um comportamento do tipo Fick para todas as velocidades da placa 1 analisadas. Tanto para a temperatura de  $T = 0.025$ , quanto para  $T = 0.650$ , temos que o coeficiente de difusão aumenta quase que linearmente com a velocidade para  $v_x > v_0$ , apresentando maiores valores quanto menor a densidade.

Para fluidos Newtonianos, onde a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento, um aumento na difusão está diretamente relacionado com um aumento na temperatura do fluido (equação de Stokes-Einstein). Apesar da equação de Stokes-Einstein não ser considerada a forma apropriada de obter a viscosidade de um fluido anômalo submetido à um alto grau de confinamento (neste caso recomenda-se a utilização das relações de Green-Kubo), ela nos fornece indícios de que a temperatura do fluido apresenta um comportamento bastante interessante. Nesse sentido, a última propriedade analisada neste trabalho foi a temperatura do fluido. Para essa análise calculamos a velocidade térmica média do fluido e comparamos com a velocidade da placa 1, lembrando que para  $v_x = 0$  a temperatura do fluido é igual a temperatura do reservatório térmico aplicado nas placas. A figura 3.30 mostra o comportamento da velocidade térmica média do fluido normalizada pela velocidade da placa 1 em função de  $v_x$  para duas temperaturas distintas do reservatório térmico. A figura 3.30 (b) traz o comportamento da velocidade térmica para

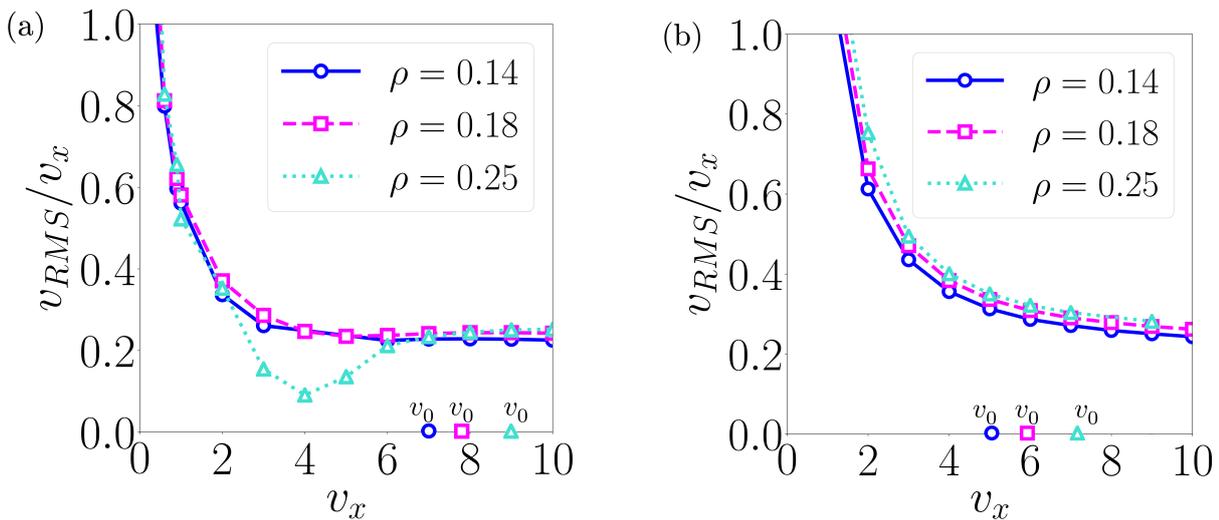


Figura 3.30: Velocidade térmica média do fluido normalizada pela velocidade da placa 1 em função de  $v_x$  para duas temperaturas distintas do reservatório térmico: (a)  $T = 0.025$ , e (b)  $T = 0.650$ .

o caso de  $T = 0.650$ . A condição de não deslizamento se mantém válida apenas para

situações onde a velocidade térmica média é consideravelmente maior que a velocidade da placa 1. Conforme a velocidade da placa 1 aumenta, a energia cinética proveniente da placa promove um aquecimento do fluido em taxas que dependem do valor da velocidade da placa. No deslizamento global o aumento da velocidade da parede provoca um aquecimento do fluido com uma taxa constante, sendo a velocidade térmica média cerca de 4 vezes menor que a velocidade da placa. Na figura 3.30 (a) é apresentado o comportamento da velocidade térmica para o caso de  $T = 0.025$ . Neste caso o comportamento da velocidade térmica média é um pouco distinto do observado para temperaturas na região supercrítica. Essa diferença surge devido ao fato de que para baixas temperaturas parte da energia proveniente do movimento da placa é gasta para promover transições de fase no fluido. Nessa situação, a velocidade da placa aumenta, mas a temperatura do fluido permanece constante, reduzindo o valor da razão velocidade térmica pela velocidade da parede, sem necessariamente implicar em uma mudança na condição de contorno. Assim como no caso à  $T = 0.650$ , a relação entre o aumento da temperatura com o aumento da velocidade da placa 1 permanece constante no regime de deslizamento global. Após atingir o deslizamento global, nenhuma transição de fase é observada, e a energia proveniente do movimento da placa 1 promove o aquecimento do fluido. Novamente se observou que para essa condição de contorno, a velocidade térmica média é cerca de 4 vezes menor que a velocidade da placa, sendo a taxa de aquecimento independente da velocidade da placa. Esses resultados indicam que energia térmica fornece o mecanismo necessário para que os diferentes tipos de deslizamento ocorram.

# Capítulo 4

## Conclusão

Neste trabalho estudamos o comportamento de um fluido tipo água quando confinado entre placas paralelas rugosas e termalizadas. O estudo foi realizado através de dinâmica molecular e o sistema descrito através de potenciais isotrópicos.

A primeiro momento analisamos o comportamento do fluido sem a presença do escoamento. Através do diagrama de fases da pressão versus a densidade, observamos um comportamento anômalo da pressão transversal. Esse comportamento anômalo foi relacionado com três regiões de transições de fase estrutural de primeira ordem que culminam em três pontos críticos. Esse comportamento anômalo do diagrama de fases  $P \times \rho$  já havia sido reportado em outros trabalhos. No entanto as regiões de temperatura e densidade onde essas transições ocorrem, e as diferentes fases assumidas pelo fluido, diferem do encontrado na literatura. As diferenças estão principalmente relacionadas com a estrutura das partículas da placa, que, neste trabalho, foram dispostas numa rede cúbica de face centrada.

Além da estrutura da placa, nosso modelo difere do encontrado na literatura pela forma adotada para termalizar o sistema. Em estudos que analisam o comportamento termodinâmico de fluidos tipo água confinado, a temperatura é controlada de forma direta, isto é, o termostato é aplicado diretamente nas partículas tipo água. No entanto para a análise do escoamento essa abordagem pode interferir diretamente do resultado. Para contornar este possível problema, a temperatura do fluido é controlada de forma indireta, e o termostato é aplicado apenas nas partículas das placas. Essa abordagem apenas havia sido realizada em confinamentos de fluidos do tipo Lennard-Jones. Apesar da temperatura ser controlada de forma indireta, isto não representou uma mudança na termodinâmica, na dinâmica, nem na estrutura do fluido tipo água (para o caso sem escoamento), quando comparamos esses resultados aos obtidos em trabalhos cuja temperatura do fluido foi controlada de forma direta.

Em resumo, sem escoamento, o fluido anômalo quando confinado entre placas paralelas se estrutura em camadas, sendo o número de camadas relacionado com a densidade do sistema, e a fase assumida por cada camada associada a temperatura e a estrutura da placa. Para temperaturas abaixo das temperaturas críticas, a mudança no número de camadas está associada a transições de fase de primeira ordem.

Em seguida analisamos o comportamento do fluido confinado na presença de escoamento. O escoamento foi provocado a partir do movimento de uma das placas, sendo esse tipo de escoamento conhecido como escoamento de Couette. Conforme o regime de escoamento foi variado, transições entre diferentes condições de contorno de deslizamento foram observadas. Para baixos regimes de escoamento a condição de não deslizamento permanece válida, para regimes de escoamento intermediários, surge o deslizamento por defeito, e para altos regimes de escoamento, ocorre a condição de contorno de deslizamento global.

Os diferentes regimes foram caracterizados através do deslocamento médio das partículas da camada de contato. Se esse deslocamento acontecia 50% na direção do escoamento, então a condição de contorno era a de não deslizamento. Para movimentos próximos de 100% na direção do escoamento, a condição de contorno era a de deslizamento global. Para porcentagens intermediárias, a condição de contorno era a de deslizamento por defeito. Uma análise sistemática das probabilidades de movimento na direção do escoamento foi realizada para uma grande faixa de temperaturas e densidades.

Para todos os pares  $T$ ,  $\rho$  analisados, a transição da probabilidade de movimento das partículas da camada de contato na direção do escoamento se dá seguindo uma relação logística em função da velocidade da placa 1. Fluidos do tipo Lennard-Jones também apresentam transições logísticas entre as diferentes condições de contorno de deslizamento. No entanto, ao analisarmos os valores dos parâmetros de ajuste, vemos que esses valores estão relacionados com as estruturas não usuais assumidas pelo fluido tipo água sob confinamento. Para compreender como a estrutura não usual do fluido anômalo está relacionada com as diferentes condições de contorno de deslizamento, diversas propriedades do fluido foram analisadas em diferentes regimes de escoamento.

Nós mostramos que o deslizamento por defeito aparece devido a uma pequena ocorrência de troca de partículas entre as diferentes camadas do fluido tipo água confinado. A dinâmica dessas trocas de partículas entre as camadas é definida tanto pela temperatura, quanto pela taxa de cisalhamento. Para temperaturas baixas, a velocidade necessária para o deslizamento por defeito ocorrer é alta, enquanto para temperaturas altas, pequenas velocidades da placa 1 são suficientes para promoverem o deslizamento por defeito.

A velocidade da placa 1 necessária para promover o deslizamento global depende

da temperatura, da densidade, e do número de camadas que o sistema apresenta sem escoamento. Para uma densidade fixa, a velocidade da placa 1 necessária para que o deslizamento global aconteça decresce linearmente com o aumento da temperatura, onde a constante de decaimento depende do número de camadas.

Também encontramos que a transição entre a condição de não deslizamento e de deslizamento global é mais suave para os casos onde não existem transições de fase, ou seja, para temperaturas na região supercrítica. Esse comportamento é caracterizado pelo declive do ajuste logístico (parâmetro  $\alpha$ ). Para altas temperaturas, na região supercrítica, o sistema se encontra na fase líquida para todas as densidades analisadas e o parâmetro  $\alpha$  apresenta um valor praticamente constante e independente da densidade e do número de camadas. Para temperaturas baixas, na região de coexistência de fases, o fluido tipo água apresenta diferentes fases líquido-cristais, e o parâmetro  $\alpha$  apresenta valores maiores e dependentes da temperatura e do número de camadas. Quanto maior o valor de  $\alpha$ , mais estruturado o sistema se encontra no caso sem escoamento, e mais abrupta é a transição entre a condição de não deslizamento e de deslizamento global.

Além disso, mostramos que o deslizamento global está relacionado com alta taxa de troca de partículas entre as camadas do sistema. Como resultado dessa troca, as camadas centrais deixam de existir e o sistema passa a apresentar um perfil homogêneo entre as camadas de contato. Essa troca constante de partículas entre as camadas reflete num aumento constante da temperatura térmica do fluido com o aumento da velocidade da placa 1. A velocidade térmica média apresentou um valor cerca de 4 vezes menor que a velocidade da placa 1 para velocidades dentro do regime de deslizamento global. Essa linearidade entre o aumento da velocidade da placa 1 e o aumento da velocidade térmica média dos fluidos, implica em um aumento praticamente linear para a difusão na direção  $y$ , nesse regime de escoamento.

Mesmo para altas temperaturas e altos regimes de escoamento, as camadas de contato permanecem presentes. Isso é um efeito do alto grau de confinamento e implica em um perfil de velocidades não linear. Essa não linearidade do perfil de velocidade impede um cálculo preciso para o parâmetro de comprimento de deslizamento, que é um importante parâmetro para a caracterização da condição de contorno de deslizamento.

Todos esses resultados são consistentes com a hipótese de que o deslizamento depende da temperatura, da densidade, e da taxa de cisalhamento. No entanto, nossos resultados mostram que, apesar do deslizamento ser um fenômeno dinâmico diretamente relacionado com as camadas de contato, o comportamento do fluido entre essas camadas é determinante para a ocorrência ou não ocorrência do deslizamento. Portanto, a dinâmica anômala do fluido tipo água pode ser compreendida através da relação entre o deslizamento na in-

terface fluido-sólido e a termodinâmica e estrutura anômala que esses fluidos assumem sob confinamento.

Como produto desta tese, um artigo intitulado “*Relation between boundary slip mechanisms and waterlike fluid behavior*”, de coautoria do Evy Salcedo e da Marcia C. Barbosa, foi publicado na revista “Physical Review E” [146].

Além do trabalho apresentado nesta tese, foram realizados estudos sobre a mobilidade de um fluido tipo água num sistema quase unidimensional. Para esse estudo foi adotado o modelo de Frenkel-Kontorova e desenvolvido um modelo analítico. Nós mostramos que é possível analisar o comportamento dinâmico da água através de modelos consolidados para o estudo de atrito em nanoescala. Também mostramos que a mobilidade do fluido depende de forma não trivial de uma combinação entre parâmetros associados a densidade, temperatura e intensidade de interação sólido-fluido. Esse trabalho pode ser encontrado na referência [93].

Também foi realizado um estudo sobre o congelamento da água em matrizes de celulose através de simulações de Monte Carlo. Neste trabalho mostramos que a temperatura de transição é dependente do tamanho do canal e da natureza hidrofílica ou hidrofóbica do canal. Canais hidrofóbicos induzem uma temperatura de transição maior para o fluido. Isso ocorre, devido a presença de uma camada líquida na interface sólido-fluido quando o canal é hidrofílico. Para todos os parâmetros utilizados a temperatura de transição obtida foi menor que o valor reportado para transição da água *bulk*. Esses resultados podem ser encontrados na referência [147].

Recentemente realizamos também um estudo sobre a difusão da água quando confinada em nanotubos com defeitos aleatórios. Como resultado encontramos que a difusão em nanotubos com defeitos nas direções axiais e radiais é menor do que a difusão encontrada em nanotubos perfeitos, mas em contrapartida, a difusão nesse caso é maior do que o observado para nanotubos com defeitos apenas na direção radial. Um resultado bastante interessante é que se considerarmos defeitos nas direções radiais e axiais, a difusão se mostra independente do raio do nanotubo. Um trabalho contendo esses resultados está sendo escrito.

# Referências Bibliográficas

- [1] The world factbook 2013-14. Washington, DC: Central Intelligence Agency, 2013.  
<https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/index.html>.
- [2] Martin Chaplin. Water structure and science, 2016.
- [3] A. Fallah-Aragui, K. Meguellati, J.-C. Baret, A. El Harrak, T. Mangeat, M. Karplus, S. Ladame, C. M. Marques, and A. Griffiths. *Phys. Rev. Letters*, 112:028301, 2014.
- [4] O. V. Boyarkin, M. A. Koshelev, O. Aseev, P. Maksyutenko, T. R. Rizzo, N. F. Zobov, L. Lodi, J. Tennyson, and O. L. Polyansky. *Chem. Phys. Lett*, 568:14, 2013.
- [5] S. J. Suresh and V. M. Naik. *Chem. Phys.*, 113:9727, 2000.
- [6] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 115:344, 2001.
- [7] B. Guillot. *Journal of Molecular Liquids*, 101:219, 2002.
- [8] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. *J. Phys. Chem.*, 91:6269, 1987.
- [9] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. *The Journal of Chemical Physics*, 79:926, 1983.
- [10] W. L. Jorgensen and J. D. Madura. *Mol. Phys.*, 56:1381, 1985.
- [11] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. *The Journal of Chemical Physics*, 112:8910, 2000.
- [12] G. S. Kell. *J. Chem. Eng. Data*, 20:97, 1975.
- [13] H. Thurn and J. Ruska. *J. Non-Cryst. Solids*, 22:331, 1976.
- [14] S. J. Kennedy and J. C. Wheeler. *J. Chem. Phys.*, 78:1523, 1983.

- [15] G. E. Sauer and L. B. Borst. *Science*, 158:1567, 1967.
- [16] T. Tsuchiya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 60:227, 1991.
- [17] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, and J. C. Tucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559, 2000.
- [18] R. Sharma, S. N. Chakraborty, and C. Chakravarty. *J. Chem. Phys.*, 125:204501, 2006.
- [19] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder. *Phys. Rev. B*, 54:15808, 1996.
- [20] P. Gallo, F. Sciortino, P. Tartaglia, and S.-H. Chen. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2730, 1996.
- [21] F. Sciortino, P. Gallo, P. Tartaglia, and S.-H. Chen. *Phys. Rev. E*, 54:6331, 1996.
- [22] S.-H. Chen, P. Gallo, F. Sciortino, and P. Tartaglia. *Phys. Rev. E*, 56:4231, 1997.
- [23] F. W. Starr, S. T. Harrington, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3629, 1999.
- [24] F. W. Starr, F. Sciortino, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 60:6757, 1999.
- [25] P. A. Netz, F. W. Starr, M. C. Barbosa, and H. E. Stanley. *Physica A*, 314:470, 2002.
- [26] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *Euro. Phys. J. B*, 64:481, 2008.
- [27] A. B. de Oliveira, G. Franzese, P. A. Netz, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 128:064901, 2008.
- [28] N. M. Barraç, Jr., E. Salcedo, and M. C. Barbosa. *J. Chem. Phys.*, 131:094504, 2009.
- [29] A. Barroug and M. J. Glimcher. *Journal of Orthopaedic Research*, 20:274, 2002.
- [30] P. Cherukuri, S. M. Bacjilo, S. H. Litovsky, and R. C. Weisman. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:15638, 2004.
- [31] A. Bianco, K. Kostarelos, C. Partidos, and M. Prato. *Chem. Comm.*, 10:571, 2005.
- [32] W. Wu, S. Wieckowski, G. Pastorin, M. Benincasa, C. Klumpp, J-P. Briand, R. Genaro, M. Prato, and A. Bianco. *Angew Chem Int Ed Engl*, 44:6358, 2005.
- [33] P. Pai, K. Nair, S. Jamade, R. Shah, V. Ekshinge, and N. Jadhav. *Current Pharmaceutical Research Journal*, 1:11, 2006.

- [34] D. Pantarotto, C. D. Partidos, J. Hoebeke, F. Brown, E. Kramer, J-P. Briand, S. Muller, M. Prato, and A. Bianco. *Chemistry & Biology*, 10:961, 2003.
- [35] N. W. S. Kam, M. O'Connell, J. A. Wisdom, and H. Dai. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102:11600, 2005.
- [36] R. G. Ding, G. Q. Lu, Z. F. Yan, and M. A. Wilson. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1:7, 2001.
- [37] S. Babel and T. A. Kurniawan. *J. Haz. Mat.*, B97:219, 2003.
- [38] S. Wang and Y. Peng. *Chem. Eng. J.*, 156:11, 2010.
- [39] Z. Wang, K. Ito, J. B. Leão, L. Harriger, Y. Liu, and S.-H. Chen. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6:2009, 2015.
- [40] A. I. Kolesnikov, J.-M. Zanotti, C.-K. Loong, P. Thiyagarajan, A. P. Moravsky, R. O. Loutfy, and C. J. Burnham. *Phys. Rev. Lett.*, 93:035503, 2004.
- [41] N. Naguib, H. Ye, Y. Gogotsi, A. G. Yazicioglu, C. M. Megaridis, and M. Yoshimura. *Nano Letters*, 4:2237, 2004.
- [42] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoriopoulos, A. Noy, and O. Bakajin. *Science*, 312:1034, 2006.
- [43] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, and B. J. Hinds. *Nature*, 438:44, 2005.
- [44] X. Qin, Q. Yuan, Y. Zhao, S. Xie, and Z. Liu. *Nano Letters*, 11:2173, 2011.
- [45] J. P. Noworyta G. Hummer, J. C. Rasaiah. *Nature*, 414:188, 2001.
- [46] A. Kalra, S. Garde, and G. Hummer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100:10175, 2003.
- [47] J. A. Thomas and A. J. H. McGaughey. *Nano Letters*, 8:2788, 2008.
- [48] J. A. Thomas and A. J. H. McGaughey. *Phys. Rev. Lett.*, 102:184502, 2009.
- [49] R. J. Mashl, S. Joseph, N. R. Aluru, and E. Jakobsson. *Nano Letters*, 3:589, 2003.
- [50] J. Wang, Y. Zhu, J. Zhou, and X.-H. Lu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:829, 2004.
- [51] A. Alexiadis and S. Kassinos. *Chemical Engineering Science*, 63:2793, 2008.

- [52] Y.-C. Liu, J.-W. Shen, K. E. Gubbins, J. D. Moore, T. Wu, and Q. Wang. *Phys. Rev. B*, 77:125438, 2008.
- [53] K. Falk, F. Sedlmeier, L. Joly, R. R. Netz, and L. Bocquet. *Nano Letters*, 10:4067, 2010.
- [54] A. Striolo. *Nano Letters*, 6:633, 2006.
- [55] B. Mukherjee, P. K. Maiti, C. Dasgupta, and A. K. Sood. *The Journal of Chemical Physics*, 126:124704, 2007.
- [56] J. Su and H. Guo. *The Journal of Chemical Physics*, 134:244513, 2011.
- [57] Kenneth R Harris and Lawrence A Woolf. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 76:377–385, 1980.
- [58] George S Fanourgakis and Sotiris S Xantheas. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110:4100–4106, 2006.
- [59] Michael W Mahoney and William L Jorgensen. *The Journal of Chemical Physics*, 114:363–366, 2001.
- [60] Jose LF Abascal and Carlos Vega. *The Journal of chemical physics*, 123:234505, 2005.
- [61] Baoxing Xu, Yibing Li, Taehyo Park, and Xi Chen. *The Journal of chemical physics*, 135:144703, 2011.
- [62] Gaurav Arora, Norman J Wagner, and Stanley I Sandler. *Langmuir*, 20:6268–6277, 2004.
- [63] A Barati Farimani and NR Aluru. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115:12145–12149, 2011.
- [64] HF Ye, YG Zheng, ZQ Zhang, Z Chen, and HW Zhang. *Scientific reports*, 5:17537, 2015.
- [65] C. L. M. H. Navier. *Mem. Acad. Sci. Inst. Fr.*, 6:389, 1823.
- [66] G. G. Stokes. On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids. In *Mathematical and Physical Papers*., volume 1, page 75. Cambridge University Press, Cambridge, 1880.

- [67] K. Watanabe, Y. Udagawa, and H. Udagawa. *Journal of Fluid Mechanics*, 381:225, 1999.
- [68] J. Baudry, E. Charlaix, A. Tonck, and D. Mazuyer. *Langmuir*, 17:5232, 2001.
- [69] Y. Zhu and S. Granick. *Physical Review Letters*, 87:096105, 2001.
- [70] Y. Zhu and S. Granick. *Physical Review Letters*, 88:106102, 2002.
- [71] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix. *Physical Review Letters*, 94:056102, 2005.
- [72] C. Neto, D. R Evans, E. Bonaccorso, H.-J. Butt, and V. SJ Craig. *Reports on Progress in Physics*, 68:2859, 2005.
- [73] P. Joseph and P. Tabeling. *Physical Review E*, 71:035303, 2005.
- [74] L. Li, J. Mo, and Z. Li. *Physical Review E*, 90:033003, 2014.
- [75] L. Bocquet and J.-L. Barrat. *Physical Review E*, 49:3079, 1994.
- [76] O. I. Vinogradova. *Langmuir*, 11:2213, 1995.
- [77] VP Sokhan, D Nicholson, and N Quirke. *The Journal of Chemical Physics*, 115:3878, 2001.
- [78] L. Bocquet and J.-L. Barrat. *Soft matter*, 3:685, 2007.
- [79] A. Niavarani and N. V. Priezjev. *Physical Review E*, 81:011606, 2010.
- [80] R. Bhadauria, T. Sanghi, and N. R. Aluru. *The Journal of Chemical Physics*, 143:174702, 2015.
- [81] E. Wagemann, E. Oyarzua, J. H. Walther, and H. A. Zambrano. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:8646, 2017.
- [82] S. Lichter, A. Roxin, and S. Mandre. *Phys. Rev. Lett.*, 93:086001, 2004.
- [83] S. Lichter, A. Martini, R. Q. Snurr, and Q. Wang. *Physical Review Letters*, 98:226001, 2007.
- [84] A. Martini, H.-Y. Hsu, N. A Patankar, and S. Lichter. *Physical Review Letters*, 100:206001, 2008.

- [85] A. Martini, A. Roxin, R. Q. Snurr, Q. Wang, and S. Lichter. *Journal of Fluid Mechanics*, 600:257, 2008.
- [86] J.-T. Cheng and N. Giordano. *Physical Review E*, 65:031206, 2002.
- [87] H. Eslami and F. Muller-Plathe. *Journal of Physical Chemistry B*, 114:387, 2010.
- [88] D. C. Tretheway and C. D. Meinhardt. *Physics of Fluids*, 14:L9, 2002.
- [89] E. Bonaccorso, M. Kappl, and H.-J. Butt. *Physical Review Letters*, 88:076103, 2002.
- [90] C.-H. Choi, K. J. A. Westin, and K. S. Breuer. *Physics of Fluids*, 15:2897, 2003.
- [91] O. I. Vinogradova, K. Koynov, A. Best, and F. Feuillebois. *Physical Review Letters*, 102:118302, 2009.
- [92] Y. Xue, Y. Wu, X. Pei, H. Duan, Q. Xue, and F. Zhou. *Langmuir*, 31:226, 2014.
- [93] P. Ternes, A. Mendoza-Coto, and E. Salcedo. *The Journal of Chemical Physics*, 147:034510, 2017.
- [94] S. K. Kannam, B. D. Todd, J. S. Hansen, and P. J. Daivis. *The Journal of Chemical Physics*, 136:024705, 2012.
- [95] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 1:781, 1989.
- [96] P. A. Thompson and M. O. Robbins. *Phys. Rev. A*, 41:6830, 1990.
- [97] P. A. Thompson and S. M. Troian. *Nature*, 389:360, 1997.
- [98] J.-L. Barrat and L. Bocquet. *Physical Review Letters*, 82:4671, 1999.
- [99] R. Pit, H. Hervet, and L. Leger. *Physical Review Letters*, 85:980, 2000.
- [100] M. Cieplak, J. Koplik, and J. R. Banavar. *Physical Review Letters*, 86:803, 2001.
- [101] L. Joly, C. Ybert, and L. Bocquet. *Physical Review Letters*, 96:046101, 2006.
- [102] N. V. Priezjev and S. M. Troian. *Journal of Fluid Mechanics*, 554:25, 2006.
- [103] N. V. Priezjev. *Physical Review E*, 75:051605, 2007.
- [104] J. R. Bordin, L. B. Krott, and M. C. Barbosa. *The Journal of Chemical Physics*, 141:144502, 2014.

- [105] J. R. Bordin, L. B. Krott, and M. C. Barbosa. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:9497, 2014.
- [106] M. Neek-Amal, F. M. Peeters, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim. *ACS Nano*, 10:3685, 2016.
- [107] P. Gallo, M. Rovere, and S.-H. Chen. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22:284102, 2010.
- [108] A. B. Farimani and N. R. Aluru. *The Journal of Physical Chemistry*, 100:23763, 2016.
- [109] M. De Marzio, G. Camisasca, M. M. Conde, M. Rovere, and P. Gallo. *The Journal of Chemical Physics*, 146:084505, 2017.
- [110] L. B. Krott and M. C. Barbosa. *Phys. Rev. E*, 89:012110, 2014.
- [111] L. B. Krott and J. R. Bordin. *The Journal of chemical physics*, 139:154502, 2013.
- [112] L. B. Krott and M. C. Barbosa. *The Journal of Chemical Physics*, 138:084505, 2013.
- [113] J. E. Jones. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 106:463, 1924.
- [114] J E Lennard-Jones. *Proceedings of the Physical Society*, 43:461, 1931.
- [115] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. *The Journal of Chemical Physics*, 54:5237, 1971.
- [116] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic, San Diego, 1st edition, 1996.
- [117] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon, Oxford, 1st edition, 1987.
- [118] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. *The Journal of Chemical Physics*, 125:124503, 2006.
- [119] A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa. *The Journal of Chemical Physics*, 124:084505, 2006.
- [120] P. C. Hemmer and G. Stell. *Phys. Rev. Lett.*, 24:1284, 1970.
- [121] G. Stell and P. C. Hemmer. *The Journal of Chemical Physics*, 56:4274, 1972.

- [122] J. M. Kincaid, G. Stell, and C. K. Hall. *ibid.*, 65:2161, 1976.
- [123] J.M. Kincaid, G. Stell, and E. Goldmark. *ibid.*, 65:2172, 1976.
- [124] C. K. Hall and G. Stell. *Phys. Rev. A*, 7:1679, 1973.
- [125] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. *Nature*, 360:324, 1992.
- [126] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 48:3799, 1993.
- [127] F. Sciortino, P. H. Poole, U. Essmann, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 55:727, 1997.
- [128] S. Harrington, R. Zhang, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2409, 1997.
- [129] L. Haar, J.S. Gallagher, and G.S. Kell. *NBS/NRC Steam Tables. Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units*. Hemisphere Publishing Corporation, 1984.
- [130] T. M. Truskett, S. Torquato, and P. G. Debenedetti. *Phys. Rev. E*, 62:993, 2000.
- [131] P. Kumar, S. V. Buldyrev, F. W. Starr, N. Giovambattista, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 72:051503, 2005.
- [132] P. Kumar, F. W. Starr, S. V. Buldyrev, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. E*, 75:011202, 2007.
- [133] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31:1695, 1985.
- [134] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 34:2499, 1986.
- [135] L. B. Krott, J. R. Bordin, and M. C. Barbosa. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119:291, 2015.
- [136] L. B. Krott, J. R. Bordin, N. M. Barraz, and M. C. Barbosa. *The Journal of Chemical Physics*, 142:134502, 2015.
- [137] R. de C. Barbosa, L. B. Krott, and M. C. Barbosa. *Journal of Physics: Conference Series*, 686:012004, 2016.

- [138] E.M. de la Calleja-Mora, L. B. Krott, and M.C. Barbosa. Order–disorder structural transition in a confined fluid. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 449:18, 2016.
- [139] P. Kumar, S. Han, and H. E. Stanley. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:504108, 2009.
- [140] M. Meyer and H. E. Stanley. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103:9728, 1999.
- [141] N. Giovambattista, P. J. Rossky, and P. G. Debenedetti. *Phys. Rev. Lett.*, 102:050603, 2009.
- [142] R. Zangi and S. A. Rice. *Phys. Rev. E*, 61:660, 2000.
- [143] J. R. Errington and P. G. Debenedetti. *Nature*, 409:318, 2001.
- [144] Y. Zheng, H. Ye, Z. Zhang, and H. Zhang. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:964, 2012.
- [145] M. L. Gee, P. M. McGuiggan, J. N. Israelachvili, and A. M. Homola. *The Journal of Chemical Physics*, 93:1895, 1990.
- [146] P. Ternes, E. Salcedo, and M. C. Barbosa. *Physical Review E*, 97:033104, 2018.
- [147] T. O. Fonseca, P. Ternes, A. B. de Oliveira, and M. C. Barbosa. *Physicae Organum: Revista dos Estudantes de Física da Universidade de Brasília*, 3:128, 2017.
- [148] L. Verlet. *Phys. Rev.*, 159:98, 1967.

# Apêndice A

## Dinâmica molecular

Dinâmica molecular (MD - do inglês: *Molecular dynamics*) é uma técnica computacional que consiste na integração numérica das equações clássicas de movimento de cada um dos  $N$  constituintes microscópico do sistema. Em três dimensões a equação da força atuando na  $i^{ma}$  partícula é dada por

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \sum_{i \neq j} \vec{\nabla} U(r_{ij}), \quad (\text{A.1})$$

onde  $U(r_{ij})$  é o potencial inter-partícula,  $r_{ij}$  é o módulo da distância entre a  $i^{ma}$  e a  $j^{ma}$  partícula, e  $m_i$  a massa da  $i^{ma}$  partícula, sendo que neste trabalho todas as partículas terão a mesma massa  $m$ . A partir da Equação A.1 são geradas  $3N$  equações diferenciais de segunda ordem a serem integradas, resultando nas posições  $\vec{r}_i$  e velocidades  $\vec{v}_i$  num dado tempo  $t$ . A partir da integração destas equações é possível obter propriedades macroscópicas do sistema, como temperatura e pressão.

### A.1 Um algoritmo clássico

Numa simulação de dinâmica molecular é necessário atribuir posição e velocidade iniciais para cada uma das  $N$  partículas. Existem diversas formas de gerar esta configuração inicial, nesse trabalho as partículas da parede foram distribuídas em redes cúbicas de face centrada (fcc - do inglês: *face-centred cubic*), as partículas do tipo água foram distribuídas de forma uniforme entre as paredes, e as velocidades de todas as partículas foram geradas aleatoriamente numa distribuição gaussiana de média  $\mu = 0$  e de desvio padrão  $\sigma = \sqrt{k_B T / m}$ .

O próximo passo é evoluir o sistema até que este atinja o equilíbrio. Isto é realizado calculando a aceleração de cada partícula através da Equação A.1, e integrando as equa-

ções clássicas de movimento, obtendo assim as velocidades e posições das partículas no tempo  $t + \delta t$ , onde  $\delta t$  é o incremento do tempo em cada passo da simulação. Este processo é repetido por  $K$  passos, até que a energia do sistema passe a flutuar em torno de um valor médio, sendo o tempo  $t_{eq} = K\delta t$  chamado de tempo de chegada ao equilíbrio.

A integração das equações de movimento são realizadas via um algoritmo de integração, sendo o algoritmo de Verlet [148], um exemplo clássico deste tipo de algoritmo. Neste algoritmo é realizado uma expansão em série de Taylor da posição  $\vec{r}(t)$  num tempo futuro  $t + \delta t$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (\text{A.2})$$

e uma expansão em série de Taylor da posição  $\vec{r}(t)$  num tempo passado  $t - \delta t$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\delta t^2 - \frac{1}{6}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (\text{A.3})$$

As duas expansões são somadas e a posição no tempo futuro é obtida como uma função da posição atual  $\vec{r}(t)$ , da posição passada  $\vec{r}(t - \delta t)$ , e da aceleração atual  $d^2\vec{r}(t)/dt^2$

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (\text{A.4})$$

onde a aceleração é obtida a partir do potencial inter-partícula, através da Equação A.1. Este algoritmo possui um erro de integração da ordem de  $\delta t^4$  para a posição.

Apesar de não ser necessário o cálculo da velocidade para determinar a dinâmica das partículas, a velocidade é necessária para obtenção de propriedades macroscópicas do sistema, como por exemplo a temperatura, que é obtida a partir da energia cinética média das partículas. No algoritmo de Verlet a velocidade é obtida através da subtração da Equação A.3 da Equação A.2

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2), \quad (\text{A.5})$$

onde o erro para o cálculo da velocidade é da ordem de  $\delta t^2$ , o que pode ser um grande problema, pois em geral erros de ordem menor que  $\delta t^3$  implicam em resultados indesejáveis para o cálculo de muitas propriedades físicas.

Existem diversos algoritmos de integração onde tanto a posição quanto a velocidade são obtidas com erros da ordem de  $\delta t^3$  ou superior, sendo que sua escolha deve ser realizada levando em conta as propriedades relevantes no estudo, e a capacidade computacional disponível. Isto porque se tratando de uma técnica computacional, a dinâmica molecular é limitada pela capacidade de armazenamento e processamento de dados da máquina,

e fatores extremamente importantes para a análise do sistema, como a quantidade de partículas a ser simulada, o tempo de simulação, e a ordem de precisão da integração das equações de movimento, são fatores limitados pela capacidade computacional disponível.

## A.2 Dinâmica molecular à temperatura constante

É importante notar que na abordagem clássica a energia do sistema é conservada, no entanto na natureza os sistemas não estão isolados, e sim em equilíbrio térmico com os sistemas vizinhos. Nesta situação o sistema deve ser estudado mantendo-se a temperatura fixa e não a energia. A dinâmica molecular  $NVT$  trata sistemas cujo número de partículas  $N$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$  do sistema são mantidos constantes. Na MD  $NVT$  as possíveis configurações do sistema respeitam a distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$f_0(\vec{v}) = 4\pi\vec{v}^2 \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} \exp\left( \frac{-m\vec{v}^2}{2k_B T} \right), \quad (\text{A.6})$$

onde a temperatura  $T$  e a velocidade média das partículas do sistema  $\langle \vec{v} \rangle$  estão relacionadas através do teorema de equipartição de energia

$$m\langle v^2 \rangle = k_B T, \quad (\text{A.7})$$

onde  $\langle v^2 \rangle$  é velocidade quadrática média

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2. \quad (\text{A.8})$$

Dessa forma uma maneira de manter fixa a temperatura é reescalando a velocidade de cada partícula para que a velocidade quadrática média do sistema seja condizente com a temperatura desejada. Na MD o algoritmo responsável por realizar essa correção nas velocidades é chamado de termostato. Existem diversos termostatos, sendo o termostato adotado neste trabalho o termostato de Nosè-Hoover.

### A.2.1 Termostato de Nosè-Hoover

Este termostato possibilita a realização de uma dinâmica molecular determinística a temperatura constante. A ideia principal deste termostato é considerar uma Lagrangeana estendida, adicionando uma variável  $\tilde{q}$ , associada com uma “massa”  $Q > 0$  e uma velocidade  $\dot{\tilde{q}}$ , o que irá permitir que a energia do sistema flutue. Essa variável  $\tilde{q}$  atua como

um grau de liberdade adicional ao sistema devido à presença de um reservatório térmico externo a uma temperatura  $T_0$ , e tem características de um parâmetro de escala temporal. Portanto, a escala temporal do sistema estendido é dada por

$$d\tilde{t} = \tilde{q}dt, \quad (\text{A.9})$$

e como os sistemas de coordenadas são idênticos, e sendo  $r$  a posição da partícula no sistema inicial, temos:

$$\tilde{r} = r, \quad \dot{\tilde{r}} = \tilde{q}^{-1}\dot{r}, \quad \tilde{q} = q, \quad \dot{\tilde{q}} = q^{-1}\dot{q}. \quad (\text{A.10})$$

Com isto, a Lagrangeana estendida fica

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \tilde{q}^2 \dot{\tilde{r}}^2}{2} - U(\tilde{r}) + \frac{Q \tilde{q}^2}{2} - g k_B T_0 \ln \tilde{q}, \quad (\text{A.11})$$

onde  $g$  está ligado aos graus de liberdade do sistema, e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Os dois primeiros termos representam a Lagrangeana do sistema real, enquanto os termos adicionais são devidos ao grau de liberdade adicional. As equações de movimento para a  $i^{\text{ma}}$  partícula são dadas por

$$\tilde{F}_i - 2\tilde{q}\dot{\tilde{q}}\dot{\tilde{r}}_i = \tilde{q}^2 m_i \tilde{a}_i, \quad (\text{A.12})$$

e

$$\ddot{\tilde{q}}Q = \frac{1}{\tilde{q}} \left[ \sum_{i=1}^N m_i \tilde{q}^2 \dot{\tilde{r}}_i^2 - g k_B T_0 \right] \quad (\text{A.13})$$

onde  $a_i$  é a aceleração da partícula  $i$ . Essas equações podem ser reescritas em termos das variáveis do sistema real:

$$m_i \tilde{a}_i = \tilde{F}_i - r_i \frac{\dot{q}}{q}, \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\dot{q}}{q} = -\frac{k_B T(t)}{Q} \left[ \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right], \quad (\text{A.15})$$

onde  $T(t)$  é a temperatura instantânea no tempo  $t$ . As equações de movimento deste termostato são temporalmente reversíveis, o que não é observado em termostatos estocásticos.