

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Patricia Ternes Dallagnollo

**ANÁLISE DO ESTADO *SINGLE FILE* DA ÁGUA EM SWNTS
MEDIANTE UM MODELO DO TIPO FRENKEL-KONTOROVA**

Florianópolis

2014

Patricia Ternes Dallagnollo

**ANÁLISE DO ESTADO *SINGLE FILE* DA ÁGUA EM SWNTS
MEDIANTE UM MODELO DO TIPO FRENKEL-KONTOROVA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Física para a obtenção do
Grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Evy Augusto Sal-
cedo Torres

Florianópolis

2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Dallagnollo, Patricia Ternes

Análise do estado single file da água em SWNTs mediante um modelo do tipo Frenkel-Kontorova / Patricia Ternes Dallagnollo ; orientador, Evy Augusto Salcedo Torres - Florianópolis, SC, 2014.

90 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Água confinada. 3. Nanotubos de carbono. 4. Mobilidade. I. Torres, Evy Augusto Salcedo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Patricia Ternes Dallagnollo

**ANÁLISE DO ESTADO *SINGLE FILE* DA ÁGUA EM SWNTS
MEDIANTE UM MODELO DO TIPO FRENKEL-KONTOROVA**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre em Física”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, 21 de julho 2014.

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Evy Augusto Salcedo Torres
Orientador

Dr. Evy Augusto Salcedo Torres
Orientador

Dr^a. Marcia Cristina Bernardes Barbosa
Membro externo

Dr. Nilton Da Silva Branco

Dr. Nilton Da Silva Branco

“Veja bem. Você tem numa mão uma bomba atômica, e na outra um mata-moscas. Se você precisa matar uma mosca, sabendo que as duas ferramentas resolverão o teu problema, qual das duas você usa?”

Dr. Evy Salcedo, me ensinando quando usar o Fortran ou o Python.

AGRADECIMENTOS

♡ Ao meu orientador *dotô* Evy Salcedo por ser muito mais que um orientador. Por ser um professor, um amigo, um exemplo.

♡ Ao amor da minha vida por me apoiar nessa jornada e me mostrar que, mesmo quando difícil, a vida é maravilhosa. Por me estimular a fazer sempre mais que o melhor possível, e por me ensinar que não existe sonho impossível! Meu amor por você $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{x}$!

♡ A Márcia Szortyka, ao Rex e a Shiva por me receberem várias vezes em sua casa. Foi *maravilhoso*!

♡ A Tia Vera, que me acolheu como filha nestes anos de faculdade/mestrado. Obrigada tia por sempre bater os milhos pra eu conseguir comer creme de milho!

♡ As minhas amigas Milena e Paula por motivo nenhum! Porque meu amor por vocês é gratuito!

♡ A toda minha família por me apoiar e se orgulhar das minhas escolhas. Pelas nossas pescarias, churrascos e caxetas, que tornam minha vida mais alegre. Principalmente a minha *vóinha* que nos manteve unidos todos esses anos! Para de fumar *véia*, ainda tem minha defesa de doutorado pra assistir!

♡ Aos meus primos pelas maravilhosas partidas de videogame quando eu precisava espairecer, e quando eu não tinha nenhum tempo pra jogar (rs). Pelos nossos *rabos-de-galo*. Especialmente ao Peri, com quem construí, e realizei, o sonho de estudar em Florianópolis. Obrigada por vivenciar esse sonho comigo nesses últimos 6 anos.

♡ Ao meu irmão, Rodrigo, por uma vida inteira de amor e paciência. Você é o meu maior e melhor exemplo, meu *desbravador*!

♡ Aos Dilson's da minha vida, por todo carinho e suporte, mesmo quando estamos distantes.

♡ Ao CNPq por financiar esses dois anos de mestrado. E a todos que contribuíram para formar a estrutura necessária para o desenvolvimento dessa pesquisa: professores, colegas e servidores. Principalmente ao Valcir e a Nice que sempre mantiveram minha sala da UFSC um lugar acolhedor, que

me levaram bolinhos e salvaram minha vida quando a aranha gigante me atacou.

♡ E principalmente a minha mãe, Ione, que sempre foi meu porto seguro, que sempre me incentivou, que tornou possível, em todos os sentidos, essa empreitada. É impossível descrever a admiração que eu tenho por você, e a importância da sua presença na minha vida, num espaço tão curto e com palavras tão simples. Só posso te dizer que...

Mãe, agora você não é a mais estudada da família!!! E EU VOU TE DEIXAR PRA TRÁS! :)

♡ Por último e com certeza o mais importante... Obrigada CAFÉ!

♡ ♡ ♡ ♡

MEU MUITO OBRIGADA A TODOS.

♡ ♡ ♡

Não morra
no trevo,
não fique
nas trevas.
Atreva-se.

(Bento Nascimento)

RESUMO

Evidências experimentais e teóricas têm confirmado que a água apresenta alta mobilidade quando confinada em nanotubos de carbono de raio suficientemente pequeno, mas esses estudos divergem quanto aos resultados e apontam diferentes causas para este fenômeno. Alguns autores sugerem que o atrito entre o nanotubo e as moléculas de água não depende diretamente do confinamento, e sim da topologia do nanotubo, sendo a topologia diretamente relacionada com o raio do nanotubo. Nesse contexto, estudamos especificamente a relação da topologia do nanotubo com a mobilidade da água no estado *single file*.

Para realizar este estudo utilizamos um modelo generalizado de Frenkel-Kontorova unidimensional, onde a interação entre as moléculas é um potencial efetivo esféricamente simétrico de duas escalas, e o potencial utilizado para descrever a interação entre as moléculas de água e o nanotubo foi do tipo periódico. Ambos os potenciais foram propostos a partir da análise do comportamento da água TIP3P dentro do nanotubo de carbono.

Para este sistema encontramos que a mobilidade das moléculas depende da interação entre as moléculas de água e o nanotubo, sendo que esta dependência está sujeita a razão entre o parâmetro de rede efetivo do nanotubo com a separação média entre as moléculas. Encontramos que a mobilidade é mínima quando essa razão se aproxima de $1/2$ ou 1 , e máxima quando essa razão se aproxima de $3/4$. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com o obtido através de simulações específicas para a água confinada em nanotubos de carbono.

Palavras-chave: Água confinada. Nanotubos de carbono. Mobilidade.

ABSTRACT

Experimental and theoretical evidences have confirmed that water has a high mobility when confined in carbon nanotubes with radius sufficiently small, but results point to different causes for this phenomenon. Some authors suggest that the friction between the nanotube and the water molecules does not depend directly on the confinement, but they do depend on the nanotube topology, which is directly related to the nanotube radius. In this context, we studied specifically the relation between the nanotube topology and the water mobility in the single file state.

To conduct this study we have used a unidimensional generalized Frenkel-Kontorova model, where the interaction among the molecules is a Core-Softened Potential with two length scales, and the potential used to describe the interaction between water molecules and carbon nanotubes, is a periodic one. Both potentials have been proposed from the analysis of the TIP3P water behavior inside the nanotube.

For this model we have found that the molecules mobility depends on the interaction between them and the nanotube, and this dependence is subject to the ratio of nanotube's effective lattice parameter and the average separation of the molecules. We have found that the mobility is minimum when this ratio gets close to $1/2$ or 1 , and it is maximum when this ratio gets close to $3/4$. The results obtained in this work agree with those obtained by specific simulation of the confined water in carbon nanotubes.

Keywords: Confined water. Carbon nanotubes. Mobility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação de uma molécula de água, onde os parâmetros foram calculados para água no estado gasoso. Imagem gerada com o pacote Jmol (JMOL..., 2014).	5
Figura 2	Ligação de hidrogênio entre moléculas de água.	6
Figura 3	Octâmeros bicíclicos: na configuração A os tetrâmeros interagem via Van der Waals, enquanto na configuração B os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio. Imagem retirada da referência (CHAPLIN, 2014).	6
Figura 4	Representação qualitativa do diagrama de fases da água no plano pressão em função da temperatura. Imagem adaptada da referência (CHAPLIN, 2014).	7
Figura 5	Representação das formas alotrópicas naturais de compostos puros de carbono. Imagem retirada da referência (CARVALHO, 2009).	10
Figura 6	Representação das formas alotrópicas artificiais de compostos puros de carbono. Imagem retirada da referência (CARVALHO, 2009).	10
Figura 7	Diagramas esquemáticos para a obtenção de um SWNT a partir de uma folha de grafeno com quiralidade (n, m) .	11
Figura 8	Exemplos de nanotubos de diferentes quiralidades. As fileiras de anéis aromáticos destacadas mostram o efeito da quiralidade. Imagem retirada da referência (CARVALHO, 2009).	12
Figura 9	Perfil de energia potencial sentida por uma única molécula de água a uma distancia σ de diferentes estruturas de carbono. Imagem retirada da referência (FALK et al., 2010).	13
Figura 10	Perfil da energia potencial para SWNT de diferentes quiralidades. Imagem retirada da referência (LIU et al., 2008).	14
Figura 11	Representação do modelo de Frenkel-Kontorova: Uma cadeia de partículas acopladas via molas harmônicas com constante elástica k e sujeitas a um potencial externo periódico com período a e amplitude u_0 . Imagem adaptada da referência (BRAUN; KIVSHAR, 2004).	14
Figura 12	Instantâneo da configuração inicial da simulação obtido com o pacote Jmol (JMOL..., 2014).	20
Figura 13	Modelo de geometria fixa TIP3P.	21
Figura 14	Instantâneo da simulação com temperatura igual a $T = 50\text{K}$ obtido com o pacote Jmol (JMOL..., 2014). Apenas metade do comprimento do nanotubo e parte do reservatório estão sendo mostrados.	23

Figura 15 Histogramas dos ângulos dos oxigênios em torno do eixo de simetria do nanotubo.	24
Figura 16 Histogramas do desvio das moléculas em relação ao eixo de simetria do nanotubo.	25
Figura 17 Indicações dos ângulos medidos.	26
Figura 18 Histogramas dos ângulos entre os hidrogênios H_1^i e H_2^i , e o vetor $O^i O^{i+1}$ para a temperatura de 50K.	26
Figura 19 Histogramas dos ângulos entre os hidrogênios e o vetor $O^i O^{i+1}$	27
Figura 20 Representação dos estados possíveis.	28
Figura 21 Histogramas do comprimento da ligação entre dois oxigênios consecutivos para moléculas que fazem (21(a), 21(c)), e que não fazem (21(b), 21(d)) ligação de hidrogênio.	29
Figura 22 Energia de ligação entre dímeros de água em função da separação entre as moléculas. A linha sólida representa o caso onde ocorre a ligação de hidrogênio e a linha tracejada representa o caso onde não ocorre a ligação de hidrogênio.	31
Figura 23 Gráfico da energia potencial sentida por um único átomo de oxigênio movendo-se sobre o eixo de simetria de um nanotubo de carbono.	32
Figura 24 Gráfico da função potencial proposta para modelar o comportamento da água <i>single file</i> . A Figura 24(a) traz uma visão geral do potencial, enquanto a Figura 24(b) mostra apenas a região onde ocorrem as duas escalas.	34
Figura 25 Velocidade do centro de massa dos adsorvatos em função do tempo para comensuração $\zeta = 0,86$, corrugação $u_0/\epsilon = 0,02$ e força aplicada $Fx_0/\epsilon = 0,0004$	38
Figura 26 Velocidade do centro de massa dos adsorvatos em função da força externa aplicada para duas comensurações diferentes, Figura 26(a): $\zeta = 0,59$, e Figura 26(b): $\zeta = 0,73$. Os símbolos nos gráficos representam diversos valores de u_0/ϵ : círculos 0,01; quadrados 0,03; diamantes 0,05; pirâmides 0,07; pirâmides invertidas 0,09.	40
Figura 27 Coeficiente de atrito η em função da amplitude do potencial do substrato u_0 para diferentes comensurações ζ . Os símbolos nos gráficos representam diversos valores de ζ : círculos 0,91; quadrados 0,73; diamantes 0,64; pirâmides 0,55. As linhas sólidas são resultados do ajuste realizado através da Equação 4.7.	41
Figura 28 Comportamento do expoente n da Equação (4.7) em função da comensuração do sistema.	42

Figura 29 Gráfico da mobilidade B em função da comensuração ζ para diferentes corruções u_0 . Os símbolos nos gráficos representam diversos valores de u_0/ϵ : círculos 0,06; quadrados 0,07; diamantes 0,08; pirâmides 0,09; pirâmides invertidas 0,10.	48
Figura 30 Gráfico da velocidade de fluxo da cadeia de moléculas na estrutura <i>single file</i> em função dos defeitos S dessa cadeia. Imagem retirada da referência (SISAN; LICHTER, 2014).	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valor dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones para a interação Carbono-Oxigênio (JOLY, 2011).	21
Tabela 2	Valor dos parâmetros para o modelo TIP3P (JORGENSEN et al., 1983).	22
Tabela 3	Valores propostos para os parâmetros do potencial da Equação (4.3) em unidades reduzidas.	35
Tabela 4	Expressões para a determinação das unidades reduzidas de algumas grandezas.	36
Tabela 5	Conjunto de parâmetros utilizados para o potencial $U(x_i)$ definido na Equação (4.4). Para cada valor da comensuração ζ , foram variados todos os valores da corrugação u_0	37
Tabela 6	Resultados obtidos à partir dos ajustes das curvas da Figura 26.	40
Tabela 7	Resultados obtidos dos ajustes das curvas da Figura 27 e de dados similares.	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNT	Nanotubos de carbono	1
SWNT	Nanotubos de carbono de parede simples	1
HB	Ligação de hidrogênio	5
FK	Frenkel-Kontorova	13
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator .	19
TIP3P	Transferable Intermolecular Potential 3-Polarization	21
MD	Dinâmica molecular	59
MD <i>NVT</i>	Dinâmica molecular com número de partículas, volume e temperatura constantes	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	ÁGUA	5
2.2	NANOTUBOS DE CARBONO	9
2.2.1	Propriedades geométricas	10
2.2.1.1	Topologia	12
2.3	MODELO DE FRENKEL-KONTOROVA	13
2.3.1	Modelo clássico de Frenkel-Kontorova	14
2.3.2	Modelo generalizado de Frenkel-Kontorova	15
2.3.2.1	Mobilidade	16
3	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DA ÁGUA TIP3P CONFINADA EM UM SWNT	19
3.1	O MODELO	19
3.1.1	Descrição das interações	20
3.1.1.1	Interação da água com o SWNT	20
3.1.1.2	Modelo atomístico para água - TIP3P	21
3.2	ANÁLISE DO SISTEMA TIP3P NO ESTADO <i>SINGLE FILE</i> DENTRO DE UM SWNT	22
3.2.1	Distribuição de moléculas de água dentro do nanotubo	24
3.2.2	Ângulo do hidrogênio em relação ao vetor $O^i O^{i+1}$	25
3.2.3	Separação entre moléculas de água	29
3.2.4	Energia de um dímero	30
3.2.5	Potencial efetivo do SWNT sobre as moléculas de água	31
4	MODELO DE FK PARA ÁGUA <i>SINGLE FILE</i> CONFINADA EM UM SWNT	33
4.1	O MODELO	33
4.2	DETALHES DA SIMULAÇÃO	35
4.3	RESULTADOS	38
4.3.1	Comportamento da velocidade do centro de massa da cadeia de moléculas de água	38
4.3.2	Efeito da força aplicada sobre a velocidade do centro de massa da cadeia de moléculas de água	39
4.3.3	Efeito da corrugação no coeficiente de atrito	40
5	CONCLUSÕES	45
	REFERÊNCIAS	51
	APÊNDICE A – Dinâmica molecular	59

1 INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (CNT - do inglês: *Carbon nanotubes*) são cilindros de carbono, com diâmetro numa escala nanométrica e comprimento que pode variar de alguns nanômetros até alguns milímetros. Apesar de existirem trabalhos anteriores (RADUSHKEVICH; LUKYANOVICH, 1952; OBERLIN; ENDO; KOYAMA, 1976) que relatem a produção de estruturas similares ao CNT, foi apenas em 1991, com a publicação do artigo de S. Iijima (IIJIMA, 1991), que essas estruturas de carbono passaram a ter sentido, e por isso a descoberta dos CNTs é atribuída a S. Iijima. Originalmente os CNTs eram tubos com paredes múltiplas, mas em 1993 S. Iijima sintetizou um CNT cuja parede era formada por apenas uma folha de grafeno enrolada (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993), que ficou conhecido como nanotubos de carbono de parede simples (SWNT - do inglês: *Single-wall nanotubes*).

Os SWNTs possuem grande flexibilidade e resistência mecânica, e suas propriedades eletrônicas dependem da geometria (diâmetro, comprimento e quiralidade) do nanotubo, o que permite que SWNTs sejam semicondutores ou metálicos. Essas características tornam os SWNTs muito úteis em diversas áreas de aplicação.

Sendo a água biocompatível com fluídos corporais, sistemas bioeletrônicos em nanoescala baseados no confinamento de fluído dentro dos CNTs, têm sido amplamente estudados. Estudos sobre a biodistribuição de CNTs foram realizados utilizando CNTs solúveis em água e nenhum desses estudos relatou efeitos tóxicos ou mortalidade (WANG et al., 2004a; NEL et al., 2006). Além disso, foi demonstrado que os CNTs podem ser conjugados com proteínas e ácidos nucleicos. Nesse contexto, têm sido realizados estudos visando diversas aplicações de CNTs na medicina: realização controlada de remédios (WU et al., 2005; BARROUG; GLIMCHER, 2002; PAI et al., 2006), engenharia genética (PAI et al., 2006), construção de vacinas novas e mais eficazes (PANTAROTTO et al., 2003), tratamento do câncer (KAM et al., 2005), implantes artificiais (DING et al., 2001), entre outros.

Portanto, para o desenvolvimento de tecnologias baseados nos CNTs se faz extremamente importante a compreensão do comportamento de fluídos quando confinados dentro de CNTs, e um dos sistemas estudado é o confinamento da água em SWNTs. Sendo o SWNT um canal hidrofóbico, intuitivamente espera-se que a água não consiga ocupar esse canal, mas evidências experimentais têm confirmado que a água, além de preencher esses canais (KOLESNIKOV et al., 2004; NAGUIB et al., 2004), apresenta um regime de rápido transporte molecular em comparação com o previsto pelas teorias clássicas de campo médio (HOLT et al., 2006; MAJUMDER et

al., 2005; QIN et al., 2011), onde a razão entre o valor medido e o valor previsto é chamado de fator de aumento do fluxo. Além de evidências experimentais, esses fatos também são encontrados através de simulações computacionais (HUMMER; RASAIHAH; NOWORYTA, 2001; KALRA; GARDE; HUMMER, 2003; THOMAS; MCGAUGHEY, 2008, 2009).

Há, entretanto, uma divergência grande entre esses resultados. Enquanto os resultados experimentais apresentam um fator de aumento do fluxo que pode variar de três a cinco ordens de grandeza, dependendo da fonte, os resultados encontrados a partir de simulações computacionais apontam um fator de aumento do fluxo num intervalo menor, de uma a três ordens de grandeza, também dependendo da fonte. Acredita-se que essa diferença se deva principalmente à 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 (HOLT et al., 2006).

Além da discrepância na ordem de grandeza para o fator de aumento do fluxo, o comportamento desse aumento também não é um consenso. Alguns trabalhos apresentam um aumento monotônico para o fluxo com a diminuição do diâmetro do SWNT (HOLT et al., 2006; THOMAS; MCGAUGHEY, 2008), enquanto outros apresentam uma descontinuidade no fator de aumento de fluxo (QIN et al., 2011; THOMAS; MCGAUGHEY, 2009).

Os trabalhos que trazem a descontinuidade no fator de aumento de fluxo justificam esse comportamento anômalo como resultado de uma transição do transporte contínuo para um transporte sub-contínuo. Essa transição se deve a uma estruturação e ordenação da água, que passa de uma estrutura desordenada, compatível com a estrutura da água não confinada (*bulk*), para diferentes estruturas ordenadas, como por exemplo, uma única cadeia de moléculas de água (ou estado *single file*), pentágonos ou hexágonos empilhados ou inclinados, entre outros (QIN et al., 2011).

Mas essa estruturação não é observada em todas as simulações, sua ocorrência e sua forma dependem diretamente do modelo utilizado para a água (ALEXIADIS; KASSINOS, 2008), ou seja, simulações realizadas utilizando tubos com quiralidades iguais podem resultar em diferentes estruturas para água, dependendo do modelo para ela adotado (MASHL et al., 2003; KOLESNIKOV et al., 2004; WANG et al., 2004b).

Apesar de ser um pequeno composto formado pelos elementos reativos mais comuns na natureza (oxigênio e hidrogênio, H_2O), a água possui cerca de 70 anomalias (térmicas, estruturais ou dinâmicas) conhecidas (CHAPLIN, 2014), e por isso é considerada um fluido complexo. Atualmente existem mais de 40 modelos (GUILLOT, 2002) que através da descrição de todos os seus átomos tentam modelar o seu comportamento. Cada um desses modelos é parametrizado com a intenção de fornecer com precisão uma deter-

minada propriedade da água de *bulk*, mas nenhum consegue descrever todo o diagrama de fases da água. Isso torna difícil a determinação de qual seria o modelo mais adequado para descrever o comportamento da água quando confinada.

Os modelos da água que levam em conta todos os seus átomos são muito detalhados, mas não são capazes de descrever com precisão o comportamento da água quando confinada e, devido a uma limitação computacional, só é possível realizar simulações com poucas moléculas e por um curto período de tempo. Isso é um problema, pois alguns autores sugerem que o tamanho do tubo simulado e o tempo de simulação são fatores determinantes para o comportamento da água confinada obtido nas simulações (STRIOLO, 2006; MUKHERJEE et al., 2007; SU; GUO, 2011).

Outro fator que apresenta um papel importantíssimo no comportamento da água confinada é o atrito entre as moléculas de água e a parede do nanotubo (FALK et al., 2010). Estudos têm apontado que existe uma dependência do atrito com a mudança da topologia da superfície do CNT, que é provocada pela mudança do seu diâmetro, mas que essa dependência não teria uma relação direta com o confinamento da água (FALK et al., 2010; LIU et al., 2008).

Em resumo, a água quando confinada exibe um comportamento anômalo na sua mobilidade, mas inúmeros estudos, teóricos e experimentais, apontam diferentes causas e resultados. A falta de um modelo adequado para descrever o comportamento da água quando confinada, a limitação computacional, e as limitações experimentais geram resultados qualitativamente coerentes, mas que não fornecem um esclarecimento do mecanismo fundamental para o comportamento da água quando confinada. Neste trabalho pretendemos investigar especificamente a relação entre a mobilidade de um fluido tipo água confinado e a topologia da superfície confinante.

Para isso vamos levar em conta a estrutura mais simples observada dentro de um nanotubo, que é a estrutura formada por apenas uma cadeia de moléculas, conhecida como estado *single file*. Tanto o estado *single file*, quanto a topologia da superfície confinante serão descritos por potenciais efetivos unidimensionais, e a interação entre eles será estudada mediante o modelo de Frenkel-Kontorova, que é um dos modelos empregado no estudo da mobilidade de partículas adsorvidas em uma superfície.

A escolha pela utilização de modelos efetivos se deve ao fato de que, devido ao seu número reduzido de graus de liberdade, é possível investigar regiões difíceis de alcançar com modelos que descrevem todos os átomos, e pelo fato de que seus resultados podem apontar para um mecanismo fundamental, se descreverem o comportamento esperado.

Com a finalidade de atingir os objetivos destacados, este trabalho foi

organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 faremos uma breve fundamentação teórica acerca dos temas tratados nesta dissertação, sendo eles, a água, os nanotubos de carbono e o modelo de Frenkel-Kontorova. No Capítulo 3 analisaremos uma série de dados obtidos através de simulações com o modelo para a água TIP3P com a finalidade de propor um potencial de interação intermolecular efetivo adequado para o sistema trabalhado. No Capítulo 4 apresentaremos o modelo estudado neste trabalho, bem como os resultados obtidos através deste modelo. Finalizando esta dissertação, no Capítulo 5 delinearemos nossas conclusões e traçaremos nossas perspectivas de futuros trabalhos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ÁGUA

A água é a substância mais abundante no planeta Terra, representando cerca de 71% dele (THE... , 2014). Utilizamos água para atividades cotidianas como alimentação, higiene e entretenimento. Devido a esse contato, sabemos desde pequenos que a água é transparente, não tem cheiro e nem gosto. Associando sua abundância com essas características, criamos a ideia de que a água é uma substância simples, mas isso é um equívoco. A água possui diversos comportamentos anômalos, e é exatamente devido a sua complexidade que ela é tão importante para o desenvolvimento da vida.

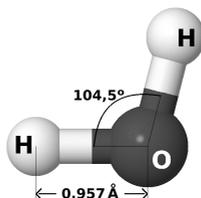
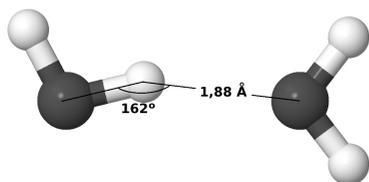
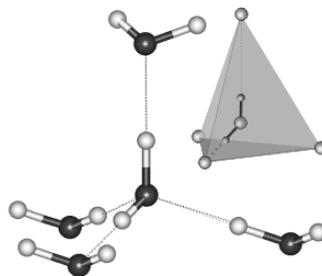


Figura 1 – Representação de uma molécula de água, onde os parâmetros foram calculados para água no estado gasoso. Imagem gerada com o pacote Jmol (JMOL... , 2014).

Uma molécula de água é formada por um oxigênio ligado a dois hidrogênios através de ligações covalentes, onde a distância interatômica O-H é 0,957Å e o ângulo H-O-H é 104,5° (CHAPLIN, 2014), como representado na Figura 1. Sendo o oxigênio altamente eletronegativo, ao se ligar aos hidrogênios, forma uma estrutura polarizada, permitindo assim a realização de ligações de hidrogênio (HB - do inglês: *hydrogen bond*) entre moléculas de água. Para que a ligação de hidrogênio ocorra, é necessário que um dos átomos de hidrogênio esteja entre dois átomos de oxigênio, que a distância H-O intermolecular seja 1,88Å e que o ângulo dessa ligação seja 162°. Esses parâmetros estão representados na Figura 2(a). Cada molécula de água pode receber e doar dois elétrons, o que torna possível a formação de até quatro ligações de hidrogênio para cada molécula. Dessa forma as moléculas de água podem formar, dependendo das condições de pressão e temperatura, estruturas tetraédricas conforme representado na Figura 2(b).



(a) Parâmetros para HB entre duas moléculas de água. Imagem gerada com o pacote Jmol (JMOL..., 2014).



(b) Representação de um tetrâmero de água formado através de HB. Imagem retirada da referência (CHAPLIN, 2014).

Figura 2 – Ligação de hidrogênio entre moléculas de água.

Os tetrâmeros de água podem se ligar, formando estruturas mais elaboradas conhecidas como octâmeros bicíclicos. São possíveis diferentes configurações de octâmeros, como representado na Figura 3, 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. Essas duas estruturas competem entre si, formando e quebrando ligações de hidrogênio.

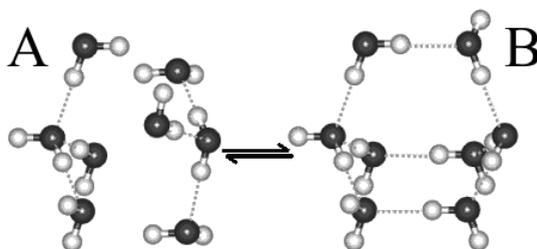


Figura 3 – Octâmeros bicíclicos: na configuração A os tetrâmeros interagem via Van der Waals, enquanto na configuração B os tetrâmeros realizam ligações de hidrogênio. Imagem retirada da referência (CHAPLIN, 2014).

Além dos octâmeros bicíclicos, as moléculas de água podem formar

inúmeras estruturas diferentes. Esta flexibilidade para formar estruturas faz com que a água possua um diagrama de fases muito rico, conforme podemos ver na Figura 4. As fases de gelo cúbico (Ic) e de gelo hexagonal (Ih), 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 $0 < P < 10^{12}$ Pascal, o diagrama de fases da água apresenta também uma fase gasosa para temperaturas $T > 200$ K e baixas pressões, e uma fase líquida para temperaturas e pressões intermediárias.

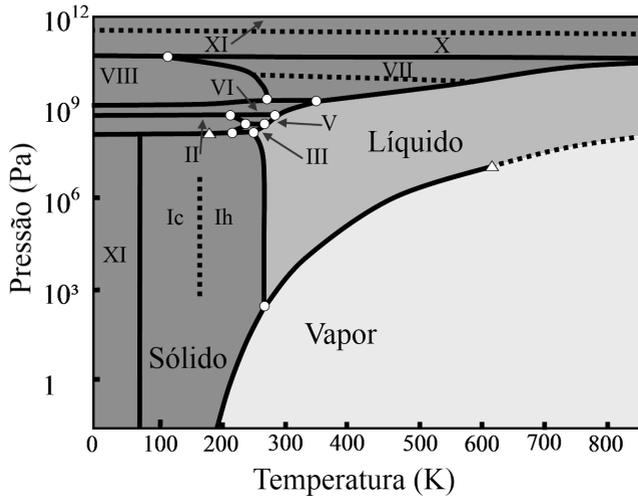


Figura 4 – Representação qualitativa do diagrama de fases da água no plano pressão em função da temperatura. Imagem adaptada da referência (CHAPLIN, 2014).

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. As linhas de coexistência estão representadas por linhas sólidas e os pontos triplos por círculos no diagrama de fases, 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, identificado no di-

agrama de fases por um triângulo. Especula-se que exista um segundo ponto crítico, em $T_{c_2} = 200$ K e $P_{c_2} = 200$ MPa, o qual estaria no fim de um 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 (NETZ et al., 2001). Exemplos desses comportamentos anômalos são: a anomalia observada no calor específico a pressão constante C_P , na compressibilidade isotérmica κ_T , na densidade ρ , entre outras. Deve ser ressaltado, contudo, que a grande maioria dos trabalhos que apontam a existência do segundo ponto crítico são trabalhos realizados mediante simulações computacionais. Nesses trabalhos numéricos o ingrediente fundamental é a maneira como se simula a molécula de água e suas interações com suas moléculas vizinhas. Atualmente existem diversos modelos utilizados para estudar numericamente a água, dentre os quais podemos mencionar o SPC/E (BERENDSEN; GRIGERA; STRAATSMA, 1987), o TIP3P (JORGENSEN et al., 1983), o TIP4 (JORGENSEN; MADURA, 1985) e o TIP5 (MAHONEY; JORGENSEN, 2000), sendo que todos são unânimes em prever a existência do segundo ponto crítico, diferindo apenas no valor da pressão e temperatura onde deveria se localizar este ponto crítico extra. Mas, experimentalmente, ainda não foi corroborada a existência desse ponto crítico extra, principalmente devido às limitações técnicas. Os trabalhos apontam que se existir esse segundo 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.

Os resultados das simulações mostram que na região super-resfriada do diagrama de fases a estrutura assumida pelas moléculas de água são os octâmeros bicíclicos. Esses octâmeros formam ligações de hidrogênio entre si que são sensíveis a pequenas variações de temperatura e/ou de pressão, e a quebra e/ou formação destas ligações são associadas às anomalias observadas na água.

É interessante notar que a água não é o único líquido que apresenta comportamentos anômalos. Comportamentos similares foram observados experimentalmente para o Telúrio (*Te*), Gálio (*Ga*), Bismuto (*Bi*) (KELL, 1975), Enxofre (*S*) (THURN; RUSKA, 1976), $Ge_{15}Te_{85}$ (KENNEDY; WHEELER, 1983), e através de simulações para a sílica (SAUER; BORST, 1967; TSUCHIYA, 1991), o silício (ANGELL et al., 2000) e BeF_2 (SHARMA; CHAKRABORTY; CHAKRAVARTY, 2006); e em nenhum desses líquidos as suas moléculas se mantêm 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 pontes de hidrogênio, ou outro mecanismo, o fator fundamental para a presença das anomalias, e sim a existência de dois estados de equilíbrio. Nessa perspectiva, para realizar simulações de sistemas físicos que apresentam anomalias não é necessário utilizar um modelo específico para a água, mas apenas um potencial de interação de duas escalas.

Inúmeros estudos foram realizados utilizando potenciais de duas escalas, e apresentaram anomalias dinâmicas e termodinâmicas (VOLLMAYR; KOB; BINDER, 1996; NETZ et al., 2002; STARR; HARRINGTON; STANLEY, 1999; STARR; SCIORTINO; STANLEY, 1999; GALLO et al., 1996; SCIORTINO et al., 1996; CHEN et al., 1997), e até a presença de duas fases líquidas e um ponto crítico na região super resfriada da água (OLIVEIRA; NETZ; BARBOSA, 2008; OLIVEIRA et al., 2008; BARRAZ JR.; SALCEDO; BARBOSA, 2009). Esses potenciais de interação de duas escalas possuem menos graus de liberdade, ou seja, 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.

2.2 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono é um elemento químico extremamente abundante na natureza. Possui quatro elétrons na camada de valência, e essa estrutura eletrônica permite que o carbono se ligue com até quatro átomos em configurações geométricas diferentes. A versatilidade do carbono, quanto sua capacidade de formar ligações químicas, o torna fundamental à manutenção da vida.

Quando átomos de carbono se ligam a outros átomos de carbono, diferentes compostos podem ser gerados, sendo conhecido algumas formas alotrópicas de compostos puros de carbono, essa variedade de compostos alotrópicos de carbono se deve as diversas formas de hibridização desse elemento. A hibridização (sp) permite a formação de estruturas lineares, a hibridização (sp^2) a formação de estruturas planares, e a hibridização (sp^3) a formação de estruturas tetraédricas.

As formas alotrópicas naturais de compostos puros de carbono são: o diamante e o grafite. O diamante é um composto tetraédrico de átomos de carbono sp^3 (Figura 5(a)). E o grafite (Figura 5(b)) é formado por folhas de grafeno empilhadas, onde cada folha de grafeno é um plano formado por anéis hexagonais de átomos carbono sp^2 .



Figura 5 – Representação das formas alotrópicas naturais de compostos puros de carbono. Imagem retirada da referência (CARVALHO, 2009).

Compostos puros de carbono, além de possuir formas alotrópicas naturais, também possuem algumas formas alotrópicas artificiais, como: fulerenos e nanotubos de carbono. O fulereno (Figura 6(a)) é um poliedro e os nanotubos de carbono (Figura 6(b)) são cilindros ocos. Ambas as estruturas são formadas por átomos de carbono sp^2 fazendo três ligações cada.

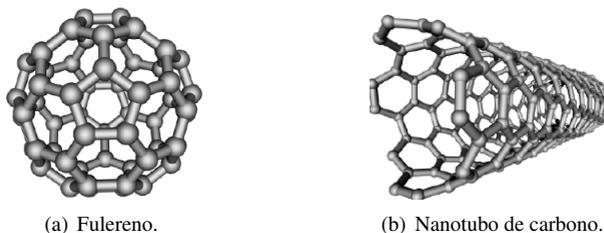


Figura 6 – Representação das formas alotrópicas artificiais de compostos puros de carbono. Imagem retirada da referência (CARVALHO, 2009).

Devido às suas incríveis propriedades físicas como condução elétrica, dureza e leveza, os nanotubos de carbono têm sido apontados como um sistema promissor para nosso futuro desenvolvimento tecnológico. Além disso é relativamente simples de manipular, do ponto de vista experimental, o que torna os CNTs ideais para testar hipóteses, como por exemplo, estudar o fluxo de água através de nanocanais.

2.2.1 Propriedades geométricas

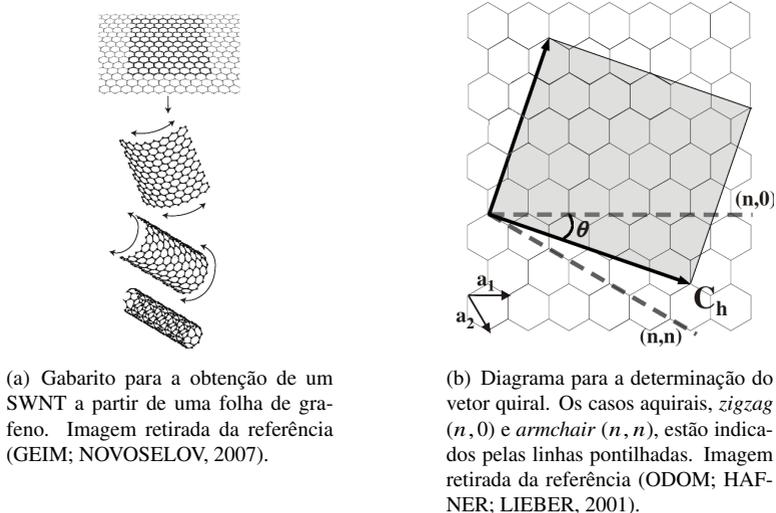


Figura 7 – Diagramas esquemáticos para a obtenção de um SWNT a partir de uma folha de grafeno com quiralidade (n, m) .

Uma maneira simples de representar um nanotubo de carbono de parede simples (SWNT) é através de uma folha de grafeno enrolada, conforme representado na Figura 7(a). Devido a simetria hexagonal dos átomos de carbono no grafeno, é possível formar tubos com diferentes orientações cristalográficas. A direção de enrolamento é definida pelo vetor quiral \vec{C}_h , onde sua origem e extremidade determinam os sítios que cristalograficamente coincidirão após o enrolamento. Dessa forma, após a folha de grafeno ser enrolada, o vetor quiral \vec{C}_h passa a representar a circunferência do nanotubo. O vetor quiral pode ser determinado através da relação

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.1)$$

onde (n, m) são as coordenadas do vetor quiral, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representam os vetores de uma cela unitária, formando uma base não ortogonal que apresenta um ângulo de 60° entre seus vetores, conforme indicado na Figura 7(b).

A maneira como a folha de grafeno é enrolada determina uma das propriedades geométricas importantes dos SWNT, a quiralidade (ou helicidade). Os SWNT são classificados em nanotubos aquirais (*zigzag* e *armchair*) e nanotubos quirais. Os três tipos de quiralidade estão representados na Figura 8.

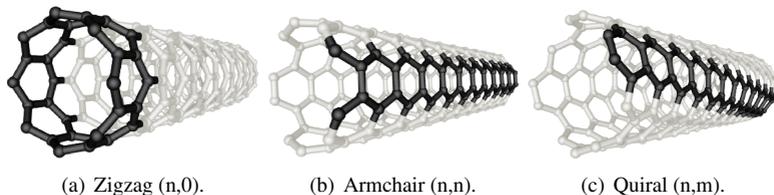


Figura 8 – Exemplos de nanotubos de diferentes quiralidades. As fileiras de anéis aromáticos destacadas mostram o efeito da quiralidade. Imagem retirada da referência (CARVALHO, 2009).

A quiralidade de um SWNT também pode ser determinada através do ângulo quiral θ , que é o ângulo entre \vec{d}_1 e \vec{C}_h . Os tubos *zigzag* possuem $\theta = 0^\circ$, os tubos *armchair* possuem $\theta = 30^\circ$ e os tubos quirais possuem $0^\circ < \theta < 30^\circ$. Devido à simetria do grafeno, para cada tubo com $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, existe um tubo equivalente com $30^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$. Por isso os ângulos quirais se restringem a ângulos menores que 30° , sendo que θ pode ser obtido através da relação

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}. \quad (2.2)$$

O diâmetro do nanotubo também pode ser determinado a partir do seu vetor quiral \vec{C}_h ,

$$D = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \sqrt{3} \frac{a_{C-C}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + mn}, \quad (2.3)$$

onde a_{C-C} é o comprimento da ligação entre carbonos, sendo que $a_{C-C} = 1,42\text{Å}$.

2.2.1.1 Topologia

As propriedades geométricas do nanotubo de carbono são importantes, pois interferem no perfil de energia potencial da superfície do nanotubo. Os perfis de energia potencial da superfície do nanotubo apresentados nas Figuras 9 e 10 foram construídos a partir de cálculos teóricos.

A Figura 9(a) apresenta o perfil de energia potencial sentido por uma única molécula de água a uma distância σ da superfície de uma folha de grafeno, que pode ser considerada como um nanotubo de raio $r \rightarrow \infty$. A Figura 9(b) apresenta o perfil da energia potencial sentida por uma única molécula

de água a uma distância σ da parede de um SWNT (10, 10) que possui um raio $r \approx 6,8 \text{ \AA}$. Apesar de nas duas situações a molécula de água se encontrar a uma distância σ da estrutura de carbono, o perfil de energia potencial sentida pela molécula em cada uma das situações é distinto. Isso significa que o raio r do nanotubo é uma propriedade determinante na topologia do perfil de energia potencial da superfície do nanotubo.

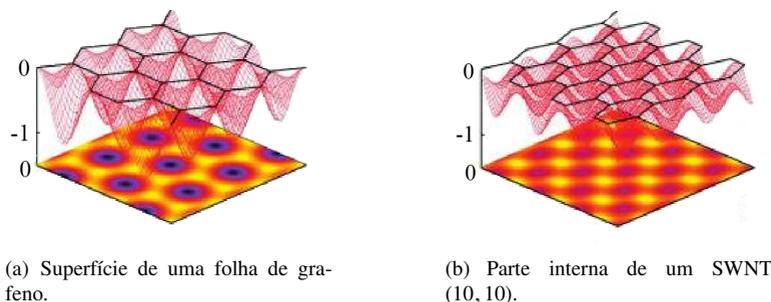


Figura 9 – Perfil de energia potencial sentida por uma única molécula de água a uma distância σ de diferentes estruturas de carbono. Imagem retirada da referência (FALK et al., 2010).

A quiralidade também interfere na topologia do perfil de energia potencial da superfície do nanotubo. Na Figura 10(a) está representado o perfil de energia para um SWNT (14, 14) cujo o raio é $r = 9,50 \text{ \AA}$, e na Figura 10(b) está representado o perfil de energia para um SWNT (24, 0) cujo o raio é $r = 9,40 \text{ \AA}$. Apesar dos seus raios serem similares, possuem perfis de energia potencial muito distintos. O nanotubo *armchair* apresenta uma topologia mais suave e “menos energética” em comparação com o nanotubo *zigzag*.

2.3 MODELO DE FRENKEL-KONTOROVA

A física teórica lida com modelos físicos, sendo que, quanto mais simples e universal melhor é o modelo. Esse tipo de modelo aparece e reaparece diversas vezes sob diferentes releituras. Isto porque essas características possibilitam sua aplicação no estudo de diferentes fenômenos. O modelo de Frenkel-Kontorova (FK) é um exemplo de modelo com essas características, e tem se tornado uma das ferramentas fundamentais e universais para o tratamento de fenômenos não lineares de pequena dimensão, inclusive no estudo da mobilidade de partículas adsorvidas em uma superfície.

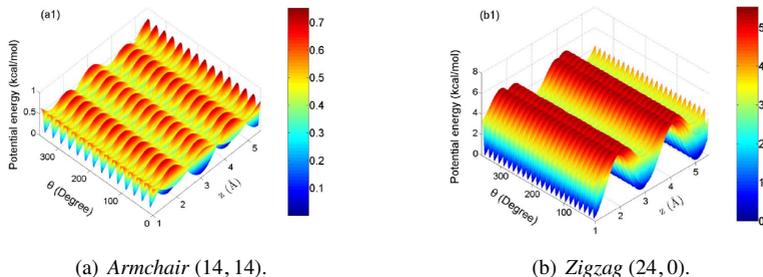


Figura 10 – Perfil da energia potencial para SWNT de diferentes quiralidades. Imagem retirada da referência (LIU et al., 2008).

2.3.1 Modelo clássico de Frenkel-Kontorova

O modelo clássico de FK consiste numa cadeia de partículas acopladas que interagem através do potencial harmônico e que estão sujeitas a um potencial periódico externo, conforme representado na figura 11. A equação do movimento para a i^{ma} partícula pode ser escrita como

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} + \frac{2\pi u_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_i\right) - k(x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_i) = 0, \quad (2.4)$$

onde m_i é a massa da i^{ma} partícula e x_i sua posição.

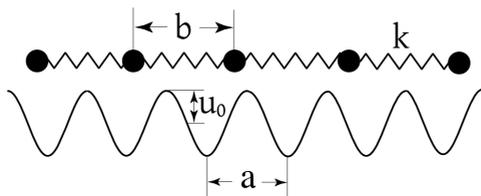


Figura 11 – Representação do modelo de Frenkel-Kontorova: Uma cadeia de partículas acopladas via molas harmônicas com constante elástica k e sujeitas a um potencial externo periódico com período a e amplitude u_0 . Imagem adaptada da referência (BRAUN; KIVSHAR, 2004).

2.3.2 Modelo generalizado de Frenkel-Kontorova

Muitos fenômenos não podem ser estudados através do modelo clássico de FK pois possuem mais graus de liberdade do que o modelo é capaz de descrever. Mesmo assim, em muitos casos, é possível adicionar alguns destes graus de liberdade ao modelo clássico de FK incorporando seus efeitos através de uma descrição estocástica. Os modelos obtidos a partir do modelo clássico de FK são conhecidos como modelos generalizados de FK.

Obviamente é possível obter diversas generalizações do modelo clássico de FK, sendo que cada generalização é realizada de acordo com o fenômeno que se deseja modelar. No caso do estudo do fenômeno da mobilidade de partículas adsorvidas em uma superfície é necessário incluir no modelo: as partículas adsorvidas (adsorvatos), a superfície na qual as partículas estão adsorvidas (substrato) e a vibração dos átomos do substrato e dos adsorvatos devido ao contato com o reservatório térmico.

Para o caso unidimensional de um sistema de partículas adsorvidas em um substrato, os adsorvatos serão representados por uma cadeia de partículas que interagem com seus vizinhos através de um potencial inter-partícula, $V(x_{ij})$, e os átomos do substrato serão representados por um potencial periódico, $U(x_i)$. Já a vibração dos átomos do substrato e a troca de energia entre o adsorvato e o substrato são modelados incorporando na equação de movimento uma força aleatória f_i de média zero $\langle f_i(t) \rangle = 0$, cuja amplitude está relacionada com a temperatura através do teorema de flutuação-dissipação

$$\langle f_i(t) f_i(t') \rangle = 2\eta_{el} m_i k_B T \delta(t - t'), \quad (2.5)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. A interação entre os elétrons do substrato e do adsorvato devido ao seu movimento relativo é introduzido na equação de movimento na forma de uma força de atrito efetiva $F_i^{(at)}$ que atua nos adsorvatos, que pode ser escrita, de forma generalizada, como

$$F_i^{(at)}(t) = -m_i \sum_j \int_0^\infty d\tau N_{ij}(\tau) v_j(t - \tau), \quad (2.6)$$

onde N_{ij} é uma função resposta. O operador N_{ij} normalmente é não local, não linear e não Markoviano, o que dificulta muito o cálculo da força de atrito. Existem algumas formas distintas de simplificar este problema, onde a mais utilizada é assumir que o operador N_{ij} é Markoviano e local e que a velocidade $v_i(t)$ está num regime linear. Neste caso o operador N_{ij} assume a forma

$$N_{ij} = 2\eta_{el} \delta_{ij} \delta(\tau), \quad (2.7)$$

e a força de atrito se reduz à equação de Stokes

$$F_i^{(at)}(t) = -m_i \eta_{el} v_i(t), \quad (2.8)$$

onde η_{el} é o coeficiente de atrito que descreve, em primeira aproximação, o efeito da interação entre os elétrons do sistema.

Portanto, esta generalização do modelo de FK resulta em um sistema de equações do tipo de Langevin que descrevem o movimento de cada partícula i da cadeia. No caso unidimensional a força resultante sobre a i^{ma} partícula é

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = -\frac{dU(x_i)}{dx_i} - \frac{dV(x_{ij})}{dx_i} + F_i^{(at)}(t) + f_i(t), \quad (2.9)$$

onde $U(x_i)$ é o potencial periódico efetivo que descreve o substrato, $F_i^{(at)}(t)$ é a força de atrito dada pela Equação (2.8), $f_i(t)$ é a força estocástica que descreve a influência do banho térmico sobre o substrato, e $V(x_{ij})$ é o potencial de interação entre os adsorvatos.

Tanto o potencial periódico efetivo $U(x_i)$ que descreve o substrato, quanto o potencial $V(x_{ij})$ que descreve a interação inter-partícula, devem ser escolhidos de acordo com as propriedades do sistema adsorvato/substrato que se deseja modelar. No modelo clássico de FK, por exemplo, $U(x_i)$ é um potencial puramente senoidal e $V(x_{ij})$ é um potencial harmônico com constante elástica k .

Já em modelos que tentam descrever sistemas em maiores detalhes, o potencial de interação inter-partícula $V(x_{ij})$ costuma ser anarmônico, como por exemplo o potencial de Lennard-Jones, muito utilizado para descrever interações entre átomos

$$V(x_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.10)$$

onde ϵ é o valor do mínimo de energia do potencial e σ é o raio efetivo do átomo.

2.3.2.1 Mobilidade

Em fluídos que apresentam um regime de escoamento laminar, a mobilidade B é dada pelo inverso do coeficiente médio de atrito η

$$B = \frac{1}{\eta}. \quad (2.11)$$

Apesar da água normalmente apresentar um regime de escoamento turbulento, no estado *single-file* ela apresenta características de um escoamento laminar, isto porque neste estado as moléculas de água estão dispostas em apenas uma camada e mantêm suas posições relativas umas às outras, ou seja, a primeira molécula a entrar no nanotubo é a primeira a sair.

Nesta situação o coeficiente de atrito η está relacionado com a força e com a velocidade via a equação de Stokes. Considerando o sistema descrito pela Equação (2.9), um método simples para o cálculo do coeficiente de atrito η consiste em aplicar uma força externa a cada partícula da cadeia a fim de medir a velocidade terminal que experimenta o centro de massa. Se considerarmos que estamos dentro do regime linear podemos esperar que a velocidade terminal do centro de massa seja diretamente proporcional à força aplicada e que a constante de proporcionalidade seja igual à constante de atrito, dessa forma

$$\eta = \frac{F_i}{V_{cm}}, \quad (2.12)$$

onde F_i é a força externa aplicada à i^{ma} partícula e V_{cm} é a velocidade do centro de massa.

Outro método utilizado para o cálculo do coeficiente de atrito η é assumir o sistema como sendo um oscilador harmônico sujeito a uma força externa, $F = F_0 \cos(\omega t)$. As soluções que resultam desta aproximação são tais que, se comparadas com resultados obtidos na teoria de circuitos elétricos, é possível definir uma impedância

$$Z(\Omega) = \lim_{\delta f \rightarrow 0} \frac{\delta f}{\delta v}, \quad (2.13)$$

onde f é a força externa aplicada e v é a velocidade do sistema. Como proposto em (KRIM; WIDOM, 1988), no contexto da resposta linear, esta impedância pode ser escrita como

$$Z(\Omega) = -\Omega \frac{Nm}{A} \int_0^\infty C(t) \exp(i\Omega t) dt, \quad (2.14)$$

onde A é a área ocupada pelos adsorvatos e $C(t)$ é a função de autocorrelação das velocidades. Nesta expressão se supõe que a função de autocorrelação $C(t)$ decai exponencialmente

$$C(t) = \exp(-\eta t). \quad (2.15)$$

A principal diferença entre estas abordagens utilizadas para calcular o coeficiente de atrito η , é que na segunda abordagem não é necessário verificar a linearidade entre F_i e V_{cm} , mas se esta linearidade existir, então muito provavelmente o sistema estará num regime linear, e a primeira abordagem é suficiente para a realização do cálculo do coeficiente de atrito η .

3 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DA ÁGUA TIP3P CONFINADA EM UM SWNT

Para determinar as funções para o potencial externo $U(x_i)$, e para o potencial inter-partícula efetivo $V(x_{ij})$, analisamos o comportamento da água no estado *single file* confinada em um SWNT através de simulações realizadas com o LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (PLIMPTON, 1995).

O pacote LAMMPS é um conjunto de códigos de simulação de dinâmica molecular que permite estudar um sistema de partículas em estado sólido, líquido ou gasoso. É um programa estável para um larga faixa de quantidades de partículas, permitindo simular desde poucas partículas até bilhões delas. Desenvolvido inicialmente pelo *US Department of Energy*, o LAMMPS é um programa de código aberto, distribuído sob os termos de *GNU Public License*, sendo possível modificar seu código quando desejado.

3.1 O MODELO

Para simular a água dentro do nanotubo de carbono seguimos o modelo proposto por Laurent Joly (JOLY, 2011). Nesse modelo a água foi simulada mediante o modelo TIP3P (JORGENSEN et al., 1983), e a interação da água com o nanotubo de carbono foi simulada mediante o potencial de Lennard-Jones. Com a intenção de analisar a água no estado *single file*, o nanotubo utilizado foi um SWNT *armchair* (5,5) de raio aproximadamente 3,35Å e comprimento aproximado de 46,73Å. Foram realizadas simulações para duas diferentes temperaturas, 50K e 300K.

Em todas as simulações o número de átomos, o volume e a temperatura foram mantidas constantes durante todo o tempo. Para controlar a temperatura aplicou-se o termostato de Nosé-Hoover (NOSÉ, 1984; HOOVER, 1985) (ver apêndice A para mais detalhes) nos graus de liberdade perpendiculares ao eixo de simetria do nanotubo, com um tempo de amortecimento igual a 200fs.

O tempo de integração utilizado foi de 2.0fs e as posições dos átomos de carbono do nanotubo foram mantidas fixas. Inicialmente as moléculas de água foram colocadas em um reservatório com um dos lados em contato com o nanotubo, mas com uma barreira que impedia a entrada das moléculas no nanotubo. O outro lado do reservatório está em contato com uma parede móvel de átomos de carbono. Este sistema foi equilibrado por um tempo de 20000fs. Então a barreira foi removida, e aplicou-se uma força máxima

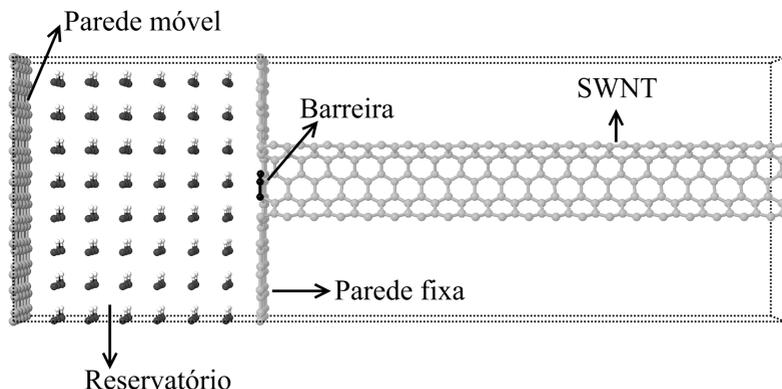


Figura 12 – Instantâneo da configuração inicial da simulação obtido com o pacote Jmol (JMOL... , 2014).

de $6.0 \times 10^{-4} \text{Kcal mol}^{-1} \text{\AA}^{-1}$ à parede móvel na direção do eixo de simetria do nanotubo para forçar a entrada das moléculas no nanotubo. A força foi aplicada de forma a aumentar linearmente com o tempo, desde zero até a força máxima, por um tempo de 10000fs, após esse período a força foi cessada, e o sistema foi novamente equilibrado por 500000fs. Finalmente, o estado do sistema foi gravado a cada passo, durante 60000fs.

3.1.1 Descrição das interações

3.1.1.1 Interação da água com o SWNT

Nos nanotubos os átomos de carbono se ligam a outros átomos de carbono formando uma estrutura estável. Nesse caso para uma determinada substância interagir com o nanotubo de carbono é necessário que a diferença de eletronegatividade entre a substância e o nanotubo seja grande. Sendo a diferença de eletronegatividade entre átomos de hidrogênio e átomos de carbono pequena, a interação da água com o nanotubo se dá apenas através da interação dos átomos de oxigênio com os átomos de carbono. Para modelar esta interação utilizamos um potencial de Lennard-Jones (JONES, 1924; LENNARD-JONES, 1931) com os mesmos parâmetros utilizados por Laurent Joly (JOLY, 2011), e que estão expostos na Tabela 1.

Lennard-Jones C-O	
$\sigma_{CO}(\text{\AA})$	3,151
$\epsilon_{CO} (\text{Kcal mol}^{-1})$	0,114

Tabela 1 – Valor dos parâmetros do potencial de Lennard-Jones para a interação Carbono-Oxigênio (JOLY, 2011).

3.1.1.2 Modelo atômico para água - TIP3P

Em 1983 foi proposto o modelo TIP3P (Transferable Intermolecular Potential 3-Polarization) (JORGENSEN et al., 1983) para a água. Esse modelo foi desenvolvido em conjunto com cálculos de estado líquido, geralmente a 25°C, e vem sendo utilizado com sucesso para o estudo de inúmeras propriedades da água líquida, frequentemente em condições longe daquelas utilizadas na parametrização original.

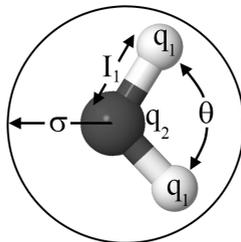


Figura 13 – Modelo de geometria fixa TIP3P.

É um modelo planar, onde cada molécula de água é mantida com uma geometria fixa e a interação entre as moléculas é descrita usando os potenciais de Lennard-Jones e de Coulomb. O modelo TIP3P está representado na Figura 13, onde o parâmetro I_1 representa a distância entre o átomo de hidrogênio e o átomo de oxigênio (H-O), q_1 e q_2 representam as cargas dos hidrogênios e do oxigênio, respectivamente, θ representa o ângulo de ligação e σ é a distância finita na qual o potencial interpartícula é nulo, e pode ser interpretado como o raio efetivo da molécula de água.

No modelo TIP3P a energia entre duas moléculas de água, k e l , é dada pela soma das interações Coulombianas (interações eletrostáticas) entre

todos os pares de cargas intermoleculares (k,l) juntamente com a energia de Lennard-Jones (forças de dispersão e repulsão) entre seus oxigênios (JORGENSEN et al., 1983)

$$\epsilon_{kl} = \sum_i^k \sum_j^l \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{C}{r_{OO}^6}, \quad (3.1)$$

onde os termos A e C são constantes do potencial de Lennard-Jones para a interação oxigênio-oxigênio

$$A = 4\epsilon_{OO}\sigma_{OO}^{12} \quad ; \quad C = 4\epsilon_{OO}\sigma_{OO}^6.$$

Os valores dos parâmetros para o modelo TIP3P estão na Tabela 2.

Parâmetros do TIP3P	
$\theta(^{\circ})$	104,52
$\sigma(\text{Å})$	3,15061
$I_1(\text{Å})$	0,9572
$q_1(e)$	+0,417
$q_2(e)$	-0,834
$e^2(\text{Kcal Å mol}^{-1})$	332,17752
$C(\text{Kcal Å}^6 \text{ mol}^{-1})$	595,0
$A \times 10^{-3}(\text{Kcal Å}^{12} \text{ mol}^{-1})$	582,0

Tabela 2 – Valor dos parâmetros para o modelo TIP3P (JORGENSEN et al., 1983).

3.2 ANÁLISE DO SISTEMA TIP3P NO ESTADO *SINGLE FILE* DENTRO DE UM SWNT

Devido à pressão exercida pela parede móvel sobre as moléculas dentro do reservatório, um grupo de N partículas entra no nanotubo. Esse número é uma função da temperatura já que observamos que para temperaturas altas mais partículas entram no nanotubo. Além disso notamos que mesmo que as partículas não preencham todo o tubo elas se mantêm juntas formando uma cadeia, como mostra a Figura 14.

Na Figura 14 se mostra uma configuração do sistema na temperatura

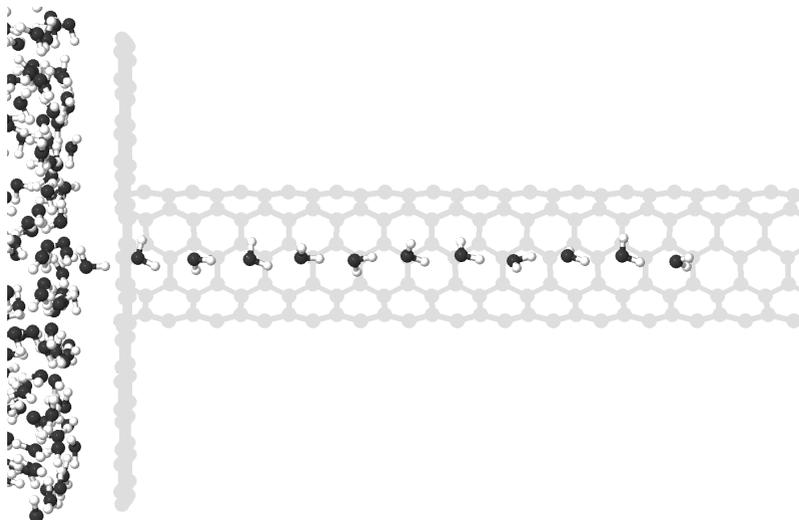


Figura 14 – Instantâneo da simulação com temperatura igual a $T = 50\text{K}$ obtido com o pacote Jmol (JMOL. . . , 2014). Apenas metade do comprimento do nanotubo e parte do reservatório estão sendo mostrados.

de 50K após a força ter sido aplicada. Podemos observar que para esta temperatura pouco menos de 50% do comprimento do nanotubo é preenchido, diferentemente do que acontece para o caso em que a temperatura é de 300K, onde o nanotubo é preenchido totalmente.

Deve ser ressaltado que para o caso de $T = 50\text{K}$, apesar do nanotubo não ficar completamente preenchido, não ocorre um fluxo real de moléculas para dentro do nanotubo. Neste caso não é observado uma distribuição uniforme das moléculas dentro do nanotubo, tampouco um deslocamento considerável das moléculas dentro nanotubo. Nesta temperatura as moléculas ficam basicamente como representado na Figura 14: sempre juntas, na primeira metade do nanotubo, mantendo contato com o reservatório. A cadeia de moléculas apenas vibra e gira em torno do eixo de simetria do nanotubo.

Para o caso de 300K observa-se um fluxo real de partículas para dentro do nanotubo, e como existe um número máximo suportado dentro do nanotubo, além da entrada de partículas no nanotubo também se observa a saída de partículas pela outra extremidade do nanotubo. Em ambos os casos as moléculas adotam a estrutura *single file*, onde se percebe que as moléculas de água estão girando em torno do eixo que liga dois oxigênios contíguos, e que toda a cadeia, por sua vez, gira em torno do eixo de simetria do nanotubo.

3.2.1 Distribuição de moléculas de água dentro do nanotubo

Nota-se que para ambas as temperaturas, as moléculas de água não estão dispostas ao longo do eixo de simetria do nanotubo e sim em torno deste eixo, formando quase uma hélice. Estudando a distribuição angular das moléculas em torno do eixo de simetria do nanotubo, notamos que esta distribuição é uniforme, isto é, temos a mesma probabilidade para qualquer ângulo, o que pode indicar que o sistema ao se transladar ao longo do tubo o deve fazer de forma similar ao movimento realizado por uma rolha ao ser extraída de uma garrafa de vinho (*vortex mode*).

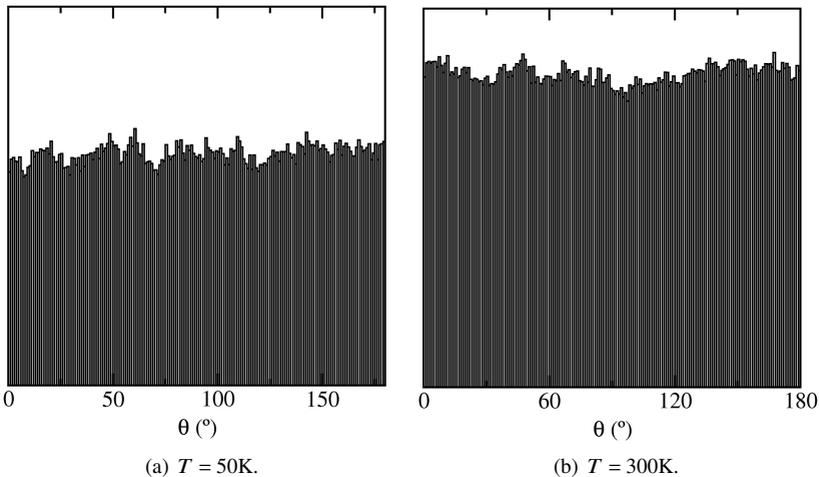


Figura 15 – Histogramas dos ângulos dos oxigênios em torno do eixo de simetria do nanotubo.

A fim de poder construir um modelo linear simplificado devemos verificar que o raio da hélice é pequeno se comparado com o raio do nanotubo, para isto estudamos a distribuição radial de moléculas de água dentro do nanotubo para todas as simulações realizadas. Estas distribuições são construídas dividindo a seção transversal do nanotubo em 670 anéis de largura $0,005\text{\AA}$, dessa forma em cada passo da simulação todas as partículas do polímero de água estão localizadas em alguns desses anéis; este procedimento é repetido durante toda a simulação. O resultado deste estudo é apresentado na Figura 16 para as duas temperatura analisadas, $T = 50$ e 300K .

Observa-se que o desvio médio das moléculas de água em relação ao

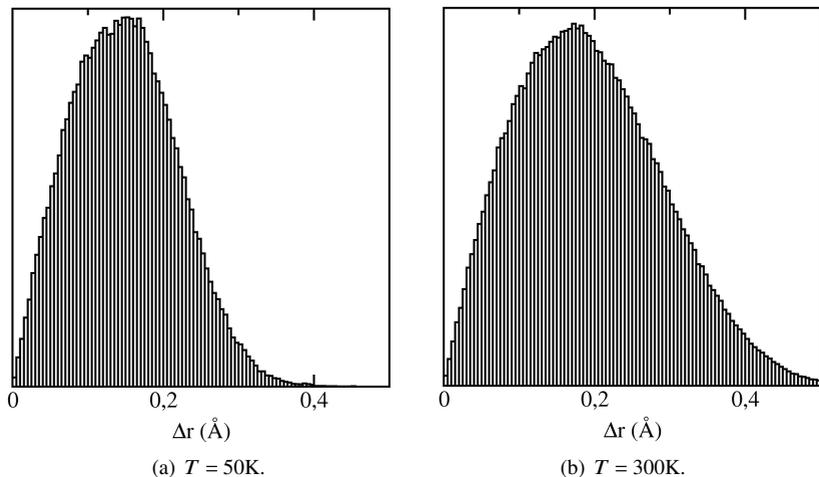


Figura 16 – Histogramas do desvio das moléculas em relação ao eixo de simetria do nanotubo.

eixo de simetria do nanotubo é majoritariamente aproximadamente $0,16\text{Å}$, para as duas temperaturas. Considerando que o raio do nanotubo é de $3,35\text{Å}$, temos que o desvio médio representa menos que 5% do raio, para as temperaturas analisadas. Assim, apesar das moléculas de água no estado *single file* poderem se mover fora do eixo de simetria, como o desvio em relação a ele é pequeno podemos supor que as moléculas de água se movem apenas no eixo de simetria do nanotubo.

3.2.2 Ângulo do hidrogênio em relação ao vetor $O^i O^{i+1}$

Além da distribuição das moléculas em torno do eixo de simetria do SWNT resulta interessante saber qual é a posição relativa dos hidrogênios dentro de cada molécula de água, à medida que esta se desloca ao longo do nanotubo. Uma forma de termos informação sobre estas posições relativas é estudando os ângulo entre os vetores definidos entre o oxigênio i e seus dois hidrogênios, $O^i H_1^i$ e $O^i H_2^i$, e o vetor definido entre o oxigênio i e o oxigênio $i + 1$, $O^i O^{i+1}$, como se mostra na Figura 17. Assim construímos um histograma onde coletamos a evolução temporal e espacial dos ângulos θ_1 e θ_2 . A forma típica dos histogramas é a mostrada na Figura 18.

Nesta figura se resume a evolução temporal e espacial do ângulo θ_1 , à

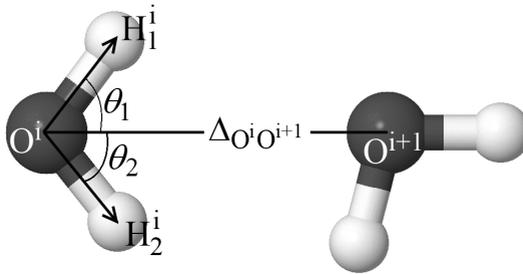


Figura 17 – Indicações dos ângulos medidos.

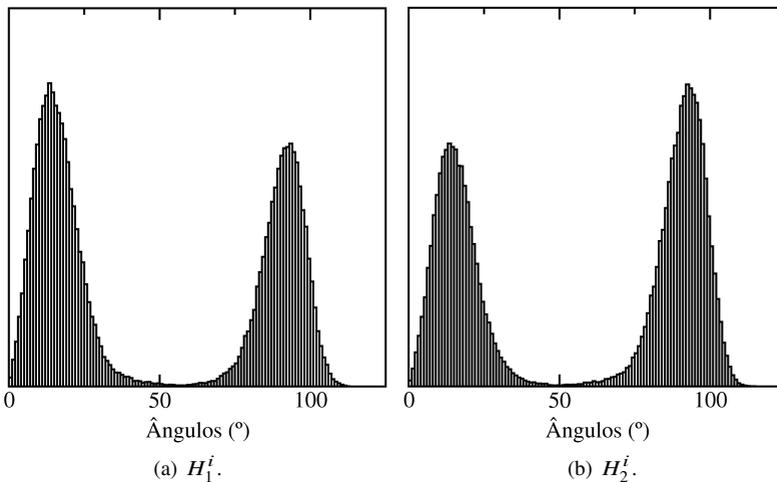


Figura 18 – Histogramas dos ângulos entre os hidrogênios H_1^i e H_2^i , e o vetor $O^i O^{i+1}$ para a temperatura de 50K.

esquerda, e θ_2 , à direita, para a temperatura de $T = 50\text{K}$. Note que um gráfico é o reflexo especular do outro, o que é esperado já que na água TIP3P o ângulo entre os hidrogênios é fixo. Observe que ambos os gráficos apresentam uma distribuição bimodal, sendo que uma moda tem maior amplitude do que a outra. Isto indica que há dois ângulos que preferencialmente são explorados pelos hidrogênios, $\theta_A = 15^\circ$ e $\theta'_A = 89,5^\circ$; entretanto o hidrogênio dispensa mais tempo em um desses ângulos do que no outro. A fim de considerar o efeito coletivo de ambos os hidrogênios, somamos as distribuições para θ_1 e

θ_2 e o resultado é apresentado na Figura 19, onde apresentamos o resultado para temperaturas de $T = 50$ e 300K .

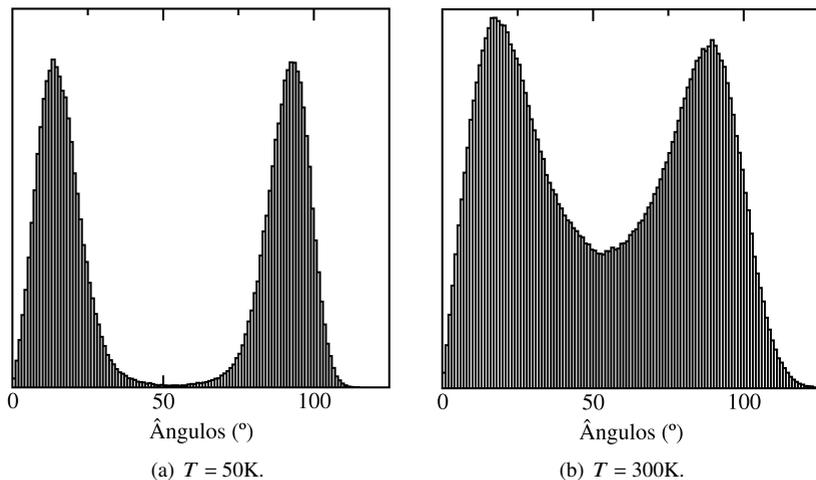


Figura 19 – Histogramas dos ângulos entre os hidrogênios e o vetor $O^i O^{i+1}$.

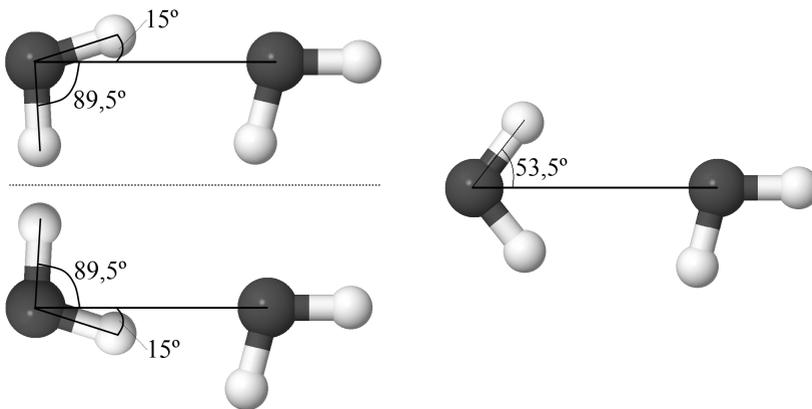
Nesta situação ambas as modas aparecem com a mesma amplitude como era de se esperar: cada molécula de água tem dois hidrogênios separados entre si por um ângulo de $104,5^\circ$; quando o hidrogênio da molécula i está a 15° do eixo $O^i O^{i+1}$, devido ao vínculo entre os ângulos, o outro hidrogênio está a $104,5^\circ - 15^\circ = 89,5^\circ$ do eixo $O^i O^{i+1}$. Com isto em mente, interpretamos o resultado da Figura 18 da seguinte forma: a maioria dos H_1^i forma 15° com o eixo $O^i O^{i+1}$ enquanto a maioria dos H_2^i forma $89,5^\circ$ com o eixo $O^i O^{i+1}$.

A Figura 19 também apresenta outro resultado interessante obtido ao compararmos o histograma para $T = 50\text{K}$ com o histograma para $T = 300\text{K}$; observe que no caso de $T = 50\text{K}$ não temos partículas quando o ângulo é de $\theta_B = 53,5^\circ$ enquanto que para $T = 300\text{K}$ temos uma população considerável de partículas formando este ângulo. Seguindo a linha de raciocínio anterior vemos que um grupo de moléculas de água, quando $T = 300\text{K}$, adota uma configuração tal que os ângulos entre os hidrogênios e o eixo $O^i O^{i+1}$ são praticamente iguais. A fim de corroborar este resultado analisamos o filme¹ correspondente a $T = 300\text{K}$, onde observamos que os hidrogênios realizam

¹A partir do conjunto de dados gerados nas simulações, utilizando o pacote Jmol (JMOL... , 2014), é possível criar um filme da dinâmica das moléculas dentro do nanotubo.

movimento similar ao feito por um pêndulo em torno do eixo $O^i O^{i+1}$, passando de $\theta_A = 15^\circ$ para $\theta'_A = 89,5^\circ$. Quando analisado o filme para $T = 50\text{K}$ esse comportamento não foi observado, as partícula oscilam, mas mantêm o ângulo com o eixo $O^i O^{i+1}$ praticamente fixo. Este resultado pode ser interpretado da seguinte forma: a temperatura é responsável pela transição entre os ângulos $\theta = 15^\circ$ e $\theta = 89,5^\circ$, assim, abaixo de uma temperatura crítica a barreira de potencial entre um estado e outro é tal que as transições de tipo Arrhenius entre os dois estados são impossibilitadas.

A partir dos resultados acima expostos podemos propor o seguinte cenário: as moléculas de água apresentam dois estados possíveis, o estado base, que é degenerado, onde um dos hidrogênios forma 15° (que é próximo do ângulo formado pelas moléculas de água quando formam ligações de hidrogênio) e o outro forma $89,5^\circ$ com o eixo que liga dois oxigênios contíguos; o outro estado, que seria um estado excitado, aparece como resultado da ação da temperatura do sistema; nesse estado a molécula se localiza de forma que ambos os seus hidrogênios ficam aproximadamente a $53,5^\circ$ do eixo que liga dois oxigênios contíguos. É interessante notar que, como a energia é calculada levando em consideração a distância entre os átomos intermoleculares, não existe simetria azimutal.



(a) Estado base, onde existe ligação de hidrogênio.

(b) Estado sem ligação de hidrogênio.

Figura 20 – Representação dos estados possíveis.

3.2.3 Separação entre moléculas de água

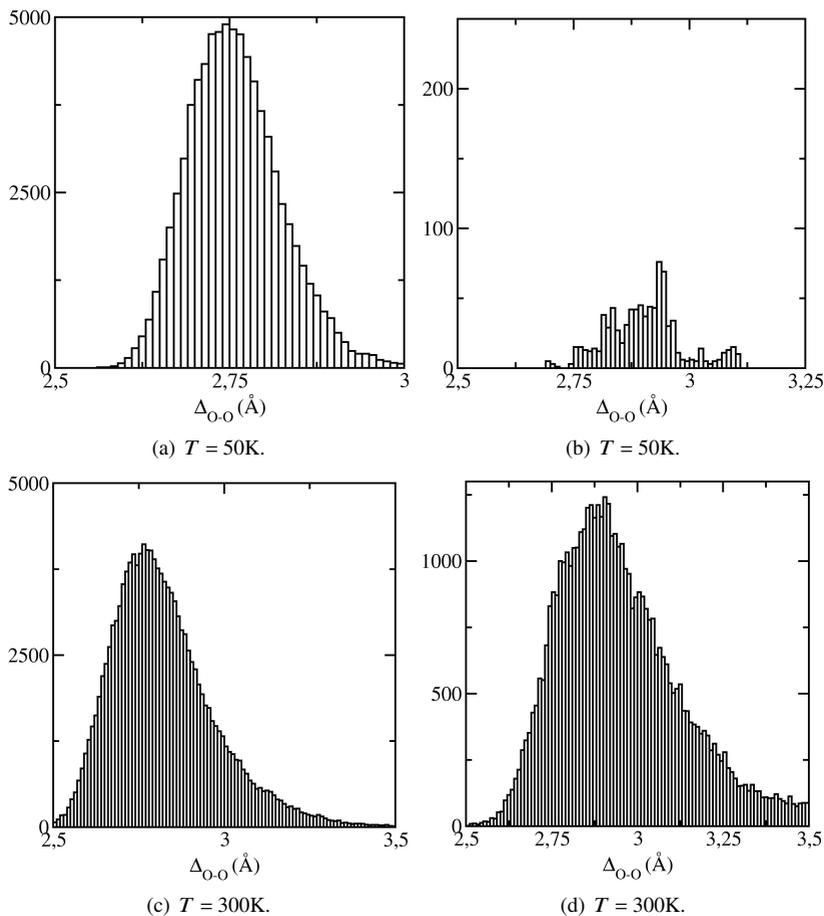


Figura 21 – Histogramas do comprimento da ligação entre dois oxigênios consecutivos para moléculas que fazem (21(a), 21(c)), e que não fazem (21(b), 21(d)) ligação de hidrogênio.

A nossa análise anterior indica que as moléculas de água dentro do nanotubo têm dois estados prováveis: um estado onde estão formando ligações de hidrogênio ($\theta = 15^\circ$ ou $\theta = 89,5^\circ$), e outro onde a ligação de hidrogênio é quebrada ($\theta = 53,5^\circ$).

Temos o conhecimento de que a água na região super-resfriada apresenta estruturas tetraédricas que podem se ligar através de ligações de hidrogênios ou interagir via Van der Waals. Sabemos também que ao se ligar através de ligações de hidrogênio, os tetrâmeros formam estruturas menos densas, e que ao quebrar as ligações de hidrogênio a separação entre os tetrâmeros diminui, formando uma estrutura mais densa. Como constatamos, a existência de formação/quebra de ligações de hidrogênio, fica a pergunta do que ocorre com a separação entre as moléculas no estado *single file*. Para responder esta pergunta, registramos a separação entre dois átomos de oxigênio contíguos, isto é, registramos a evolução do comprimento do vetor $O^i O^{i+1}$ para cada passo da simulação após a estabilização do sistema e entre todas as moléculas. Separamos os resultados em dois casos distintos, um quando a molécula de água está realizando ligação de hidrogênio com a molécula contígua, e o outro caso quando a ligação de hidrogênio é quebrada.

Na Figura 21 mostram-se as distribuições das distâncias entre dois oxigênios consecutivos, Δ_{O-O} , para moléculas de água que fazem, e que não fazem, ligação de hidrogênio. É possível observar a presença de duas escalas distintas, uma para o caso onde as moléculas realizam ligação de hidrogênio, onde a distância entre duas moléculas é de cerca de 2,77Å, e outra para o caso onde as moléculas não realizam ligação de hidrogênio, onde a distância é de aproximadamente 2,88Å.

3.2.4 Energia de um dímero

A distribuição de ângulos de ligação mostrou que, se a temperatura é baixa, $T = 50K$, as moléculas de água não quebram as suas ligações de hidrogênio, mas se a temperatura aumenta, $T = 300K$, a distribuição de ângulos passa a mostrar a ocorrência de algumas quebras de ligações de hidrogênio, sendo, portanto, o aumento da temperatura a causa da ruptura das ligações de hidrogênio. Como apresentado anteriormente, nossa interpretação é que quando um dos hidrogênios de uma determinada molécula quebra sua ligação com a molécula contígua, em sequência esta molécula restabelece a ligação de hidrogênio através do outro átomo de hidrogênio, mas ao fazer isso passa por um estado mais energético onde não existe ligação. Para verificar esta hipótese, estudamos a energia total entre duas moléculas de água TIP3P isoladas como função da separação entre seus oxigênios, para o caso com ligação ($\theta = 15^\circ$ ou $\theta = 89,5^\circ$) e quando a ligação é quebrada ($\theta = 53,5^\circ$). A Figura 22 mostra o resultado desta análise, a linha sólida representa a energia de ligação para caso com ligação de hidrogênio, e a linha tracejada representa a energia de ligação para o caso sem ligação de hidrogênio.

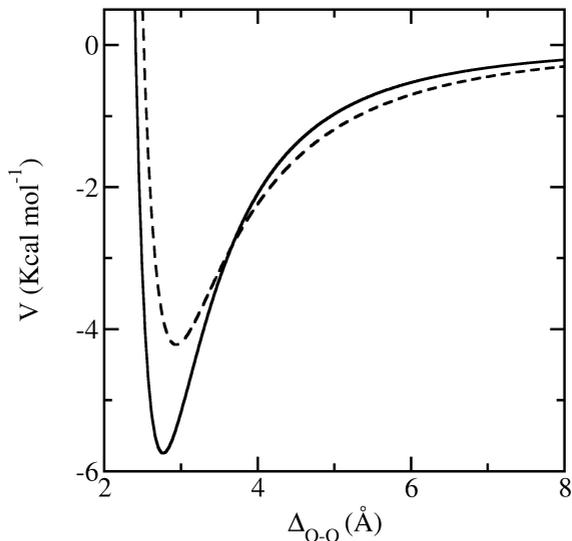


Figura 22 – Energia de ligação entre dímeros de água em função da separação entre as moléculas. A linha sólida representa o caso onde ocorre a ligação de hidrogênio e a linha tracejada representa o caso onde não ocorre a ligação de hidrogênio.

É claro nesta figura que a energia para o caso com ligação de hidrogênio é menor do que no caso sem ligação de hidrogênio. Também vemos que a distância de equilíbrio para o caso com ligação de hidrogênio é menor do que no caso sem ligação de hidrogênio, o que é coerente com os resultados dos histogramas dados na Figura 21.

3.2.5 Potencial efetivo do SWNT sobre as moléculas de água

Para descrever o estado *single file* da água dentro de um SWNT mediante um modelo unidimensional generalizado de FK, é necessário termos uma ideia da forma funcional do potencial efetivo de interação entre a água e o SWNT. Assim, calculamos numericamente o potencial “sentido” por uma molécula TIP3P ao se deslocar ao longo do eixo de simetria do nanotubo. Como esta interação no modelo TIP3P+SWNT se dá através dos oxigênios da água com os carbonos do nanotubo, deslocamos um átomo de oxigênio ao longo do eixo de simetria do nanotubo e, utilizando o potencial de Lennard-

Jones, registramos a energia potencial em função da posição x dentro do nanotubo.

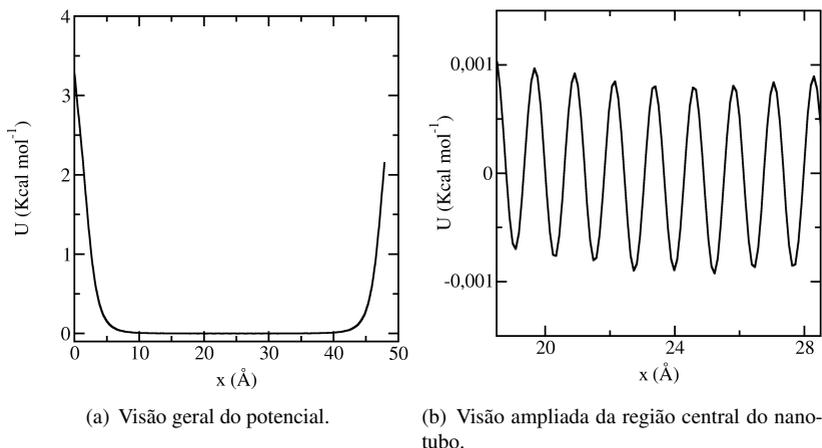


Figura 23 – Gráfico da energia potencial sentida por um único átomo de oxigênio movendo-se sobre o eixo de simetria de um nanotubo de carbono.

O resultado deste estudo é resumido na Figura 23, onde na parte 23(a) se mostra a visão completa do potencial. Nesse gráfico podemos notar que o potencial efetivo sentido por uma molécula de água confinada em um nanotubo é curvado. Atribuimos esse comportamento ao fato do nanotubo ter um comprimento finito, ou em outras palavras, atribuimos esta curvatura à presença de efeitos de borda. Na parte 23(b) temos uma visão ampliada do comportamento do potencial efetivo sentido por uma molécula de água na parte central do nanotubo. Nesse gráfico vemos que o comportamento do potencial efetivo sentido por uma molécula de água confinada em um nanotubo é periódico.

Desta forma vemos que a ação do SWNT sobre as moléculas de água se resume a confinar seu movimento perto do eixo de simetria e estabelecer um campo externo que pode ser aproximado através de uma função potencial dada por

$$U(x_i) = u_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a}x_i\right), \quad (3.2)$$

onde a representa o parâmetro de rede, e u_0 a intensidade da interação. Da figura temos que estes parâmetros estão dados por $a \approx 1,15\text{Å}$ e $u_0 \approx 8 \times 10^{-4}\text{Kcal mol}^{-1}$.

4 MODELO DE FK PARA ÁGUA *SINGLE FILE* CONFINADA EM UM SWNT

A partir dos resultados obtidos no capítulo anterior podemos propor um modelo efetivo para o estudo da mobilidade da água dentro de nanotubos de carbonos. Consideraremos que as moléculas de água são objetos sem estrutura interna, e que sua interação com outras moléculas de água se dá através de um potencial esfericamente simétrico. Devido ao campo confinante produzido pelo nanotubo de carbono, nossas moléculas de água só poderão se mover ao longo do eixo x , desconsiderando qualquer movimento transversal das moléculas para fora deste eixo; desta forma nosso sistema se limita a um modelo unidimensional. A ação dos átomos de carbono sobre as moléculas de água será considerada através da ação de um potencial periódico do tipo senoidal.

4.1 O MODELO

Portanto, nosso modelo consiste num grupo de $N = 2^{12}$ moléculas de água esfericamente simétricas interagentes, de massa m , sobre as quais atua um potencial efetivo $U(x_i)$. As moléculas interagem entre si através de um potencial inter-partículas $V(x_{ij})$, e são submetidas a uma força externa constante F . Esta força representa o agente externo responsável pela mobilidade das partículas, que para o caso da água dentro do SWNT poderia ser a diferença de pressão ou a diferença de potencial químico. Este sistema é descrito por uma equação do tipo Langevin, acrescida de uma força externa F ; dessa forma, a equação de movimento para a i^{ma} partícula é

$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} + m\eta_{el} \frac{dx_i}{dt} = - \frac{dU(x_i)}{dx_i} - \frac{dV(x_{ij})}{dx_i} + f_i(t) + F, \quad (4.1)$$

onde $\eta_{el} = 0,005 t_0^{-1}$ é a constante de atrito que simula as interações de origem eletrônica entre a nossa água e o nanotubo. Todos os efeitos térmicos serão considerados através do termo $f_i(t)$, o qual está relacionado com a temperatura T através do teorema de flutuação-dissipação, isto é

$$\langle f_i(t) f_j(0) \rangle = 2\eta_{el} m k_B T \delta_{ij} \delta(t), \quad (4.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

Para o caso da interação entre as moléculas de água TIP3P dentro do

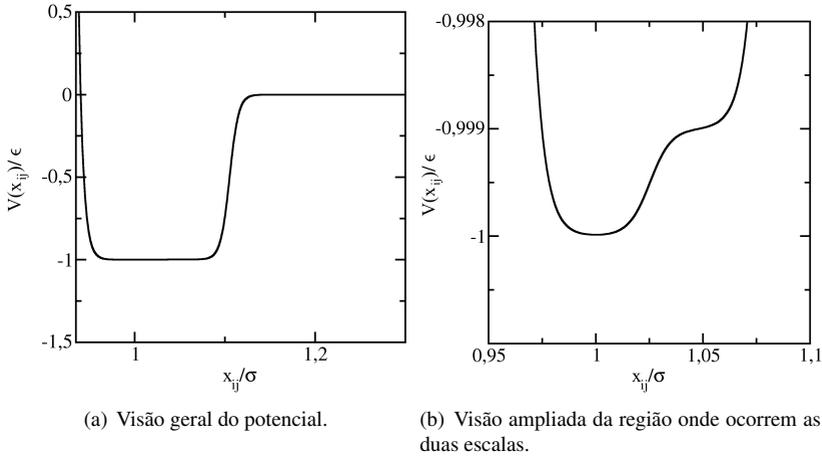


Figura 24 – Gráfico da função potencial proposta para modelar o comportamento da água *single file*. A Figura 24(a) traz uma visão geral do potencial, enquanto a Figura 24(b) mostra apenas a região onde ocorrem as duas escalas.

SWNT observamos a existência de dois estados acessíveis às moléculas: um estado onde as moléculas formam ligações de hidrogênio e ficam mais próximas, e outro estado onde a ligação de hidrogênio é quebrada resultando num afastamento das moléculas. Além disso, observamos que o estado onde ocorre a ligação de hidrogênio apresenta menor energia se comparado com o estado onde a ligação de hidrogênio foi quebrada. Portanto, uma proposta adequada para o potencial de interação intermolecular das moléculas de água descritas pela equação de movimento (4.1), $V(x_{ij})$, é o potencial proposto em (SALCEDO; BARRAZ; BARBOSA, 2013), o qual resulta da soma de 3 distribuições de Fermi-Dirac,

$$V = \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_i}{\exp\left(\frac{r-r_{0i}}{\sigma_i}\right) + \alpha_i}. \quad (4.3)$$

Baseado nos resultados obtidos para as moléculas de água TIP3P dentro do SWNT, os parâmetros utilizados para este potencial estão apresentados na Tabela 3 e o potencial que resulta desta escolha de parâmetros é apresentado na Figura 24.

O potencial periódico $U(x_i)$ que modela a ação dos átomos de carbono

Parâmetros propostos			
$\varepsilon_{1,2,3}$	1.0	-0.001	-0.999
$r_{0_{1,2,3}}$	0.940	1.025	1.105
$\sigma_{1,2,3}$	0.005	0.005	0.005
$\alpha_{1,2,3}$	0.0	1.0	1.0

Tabela 3 – Valores propostos para os parâmetros do potencial da Equação (4.3) em unidades reduzidas.

sobre as moléculas de água, está dado pela função

$$U(x_i) = u_0 \cos\left(\frac{2\pi}{a} x_i\right), \quad (4.4)$$

onde a representa o parâmetro de rede, e u_0 a intensidade da interação, também conhecida como corrugação do nanotubo.

4.2 DETALHES DA SIMULAÇÃO

Para integrar as equações de movimentos (4.1) utilizamos o algoritmo proposto por P. M. Allen (ALLEN, 1982) (ver apêndice A para mais detalhes). Neste algoritmo a posição da i^{ma} partícula no tempo $(t + \Delta t)$ está dada por

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + C_a v_i(t) + C_b a_i(t) + C_c a_i(t - \Delta t) + B_{ix}, \quad (4.5)$$

e a velocidade por

$$v_i(t + \Delta t) = C_d v_i(t) + C_e a_i(t + \Delta t) + C_f a_i(t) + C_g a_i(t - \Delta t) + B_{iv}, \quad (4.6)$$

com os coeficientes definidos segundo

$$\begin{array}{lll} C_a = C_1 \Delta t & C_e = (C_2 - C_0 C_3 / C_1) \Delta t^2 & C_1 = (1 - C_0) / \gamma \\ C_b = (C_2 + C_3) \Delta t^2 & C_f = (C_1 - C_2 + 2C_0 C_3 / C_1) \Delta t^2 & C_2 = (1 - C_1) / \gamma \\ C_c = -C_3 \Delta t^2 & C_g = (-C_0 C_3 / C_1) \Delta t^2 & C_3 = (\frac{1}{2} - C_2) / \gamma \\ C_d = C_0 \Delta t & C_0 = \exp(-\gamma) & \gamma = \eta_{ei} \Delta t. \end{array}$$

onde B_{ix} , B_{iv} são números aleatórios correlacionados com distribuição Gaussiana bivalente de variância σ_x , σ_v e correlação ρ , obtidas a partir de

$$\begin{aligned}\sigma_x^2 &= \Delta t^2 k_B T \left\{ 2 - \gamma^{-1} [3 - 4 \exp(-\gamma) + \exp(-2\gamma)] \right\} / m\gamma, \\ \sigma_v^2 &= k_B T [1 - \exp(-2\gamma)] / m, \\ \rho \sigma_x \sigma_v &= \Delta t k_B T [1 - \exp(-\gamma)]^2 / m\gamma.\end{aligned}$$

O intervalo de integração, $\Delta t = 0,001t_0$, é constante durante todas as simulações, e se mantém invariante nas diferentes simulações. Todas as grandezas físicas foram expressas em unidades reduzidas, ou seja, as posições x , as energias U e V , as forças f e F , a temperatura T , o tempo t , o tempo característico t_0 , etc., são tratados em termos da energia mínima de ligação, $\epsilon = -5,75 \text{Kcal mol}^{-1}$, do comprimento da separação inter-partícula no mínimo do potencial, $x_0 = 2,77 \text{\AA}$ (valores retirados da Figura 22), e da massa de uma molécula de água, m . As expressões para a determinação das unidades reduzidas destas grandezas estão dadas na Tabela 4.

Unidades reduzidas
$x^* = x/x_0$
$U^* = U/\epsilon$
$f^* = f x_0/\epsilon$
$T^* = k_B T/\epsilon$
$t^* = t/t_0$
$t_0 = x_0(m/\epsilon)^{1/2}$

Tabela 4 – Expressões para a determinação das unidades reduzidas de algumas grandezas.

Condições periódicas de contorno foram aplicadas ao sistema, o que significa que a primeira molécula da cadeia interage com a última molécula da cadeia. Devido a estas condições periódicas a largura da cadeia de moléculas é fixa, o que impõe um vínculo entre o parâmetro de rede a do potencial que simula a ação dos carbonos, com a separação entre as moléculas de água b ,

$$Nb = Ma;$$

desta forma o potencial externo $U(x_i)$ pode ser pensado como o potencial criado por M partículas mantidas a uma distância a umas das outras. A partir da equação anterior definimos uma nova grandeza que chamaremos de comensuração ζ , sendo a comensuração definida como

$$\zeta = \frac{a}{b} = \frac{N}{M}.$$

Os valores utilizados para este parâmetro são apresentados na Tabela 5. A variação na comensuração junto com a variação da corrugação do potencial externo, nos permitirá considerar SWNT com diferentes quiralidades.

ζ	u_0/ϵ
0,91	0,01
0,86	0,02
0,82	0,03
0,77	0,04
0,73	0,05
0,68	0,06
0,64	0,07
0,59	0,08
0,55	0,09
-	0,10

Tabela 5 – Conjunto de parâmetros utilizados para o potencial $U(x_i)$ definido na Equação (4.4). Para cada valor da comensuração ζ , foram variados todos os valores da corrugação u_0 .

Inicialmente, as moléculas de água foram distribuídas de forma uniforme segundo

$$x_i = i b \quad i = 1 \dots N,$$

e a velocidade inicial foi escolhida aleatoriamente a partir de uma distribuição Gaussiana centrada em zero e de largura $\sigma = \sqrt{k_B T / \epsilon}$, onde $T = 0.05 \epsilon / k_B$.

Para realizar o cálculo da mobilidade, inicialmente o sistema é termalizado durante $t_{eq} = 2000 t_0$, de forma a permitir que o sistema atinja a temperatura média desejada. Em seguida se aplica a força externa F a cada molécula da cadeia, durante $t_F = 8000 t_0$, de forma a induzir o seu movimento. Deste tempo, os primeiros $t_{eqF} = 6000 t_0$ são para o sistema entrar num novo regime estacionário no qual, para valores de força da ordem de $10^{-4} \epsilon / x_0$, o trabalho externo feito pela força F não é mais convertido em energia cinética.

Nos últimos $t_{mF} = 2000t_0$ é registrada a velocidade do centro de massa v_{cm} e a temperatura T do sistema.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Comportamento da velocidade do centro de massa da cadeia de moléculas de água

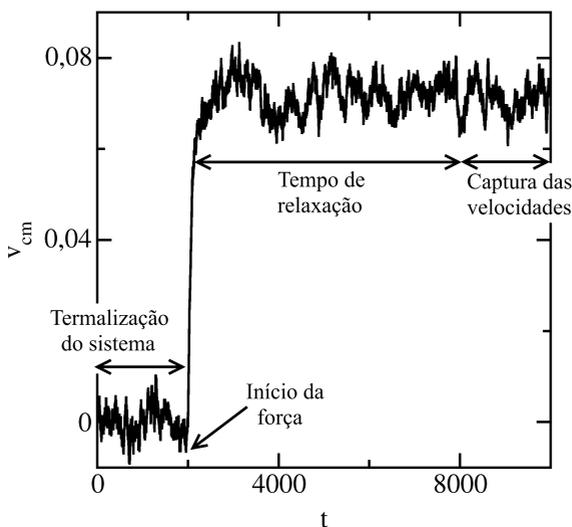


Figura 25 – Velocidade do centro de massa dos adsorvatos em função do tempo para comensuração $\zeta = 0,86$, corrugação $u_0/\epsilon = 0,02$ e força aplicada $Fx_0/\epsilon = 0,0004$

A Figura 25 mostra o comportamento típico da velocidade do centro de massa v_{cm} da cadeia de moléculas de água como função do tempo t . Observa-se que antes da força ser aplicada, a velocidade média do centro de massa é nula. Quando a força é aplicada, em $t = 2000t_0$, a velocidade média do centro de massa aumenta até atingir um valor constante. Para os diversos parâmetros analisados, nota-se que o transiente entre o momento da aplicação da força até atingir o estado estacionário não apresenta um comportamento regular, às vezes isto ocorre em $t = 2500t_0$, em outros casos pode ultrapassar o valor de $t = 3500t_0$, por este motivo as medidas só são realizadas depois de

$t = 8000t_0$.

Como a velocidade inicial é escolhida de maneira aleatória, teremos uma curva de $t \times v_{cm}$ para cada condição inicial diferente. Por isso foram realizadas 10 simulações distintas para cada conjunto de parâmetros, e a partir destes dados, a velocidade do centro de massa V_{cm} é calculada como o valor médio desses dados, e associado a ele, é calculado também um desvio padrão, isto é $V_{cm} = \langle v_{cm} \rangle \pm \sigma_v$.

4.3.2 Efeito da força aplicada sobre a velocidade do centro de massa da cadeia de moléculas de água

A fim de verificar que a velocidade do centro de massa é uma função linear da força aplicada, isto é,

$$V_{cm} = \frac{F}{\eta},$$

para cada conjunto de parâmetros (ζ, u_0), foram realizadas várias simulações onde a grandeza variável foi a força aplicada, e a partir destes dados foram construídos gráficos similares aos mostrados na Figura 26.

Esta figura mostra o comportamento típico observado para a variação de $\langle v_{cm} \rangle$ em função de F para dois casos de comensurações distintas, sendo que em cada caso estão representadas diversas corrugações. Em ambas as situações se observa que a velocidade média do centro de massa da cadeia é uma função linear da força aplicada. Este comportamento também foi observado para todos os conjuntos de parâmetros analisados neste trabalho.

Desta forma podemos realizar uma regressão linear, de onde obtemos o coeficiente angular, sendo que, neste caso, ele é a mobilidade $B = 1/\eta$. Além da mobilidade B , é possível obter, a partir dos ajustes, o erro associado ao cálculo da mobilidade, σ_B , e então, a partir da teoria da propagação de erros, é possível obter o coeficiente de atrito η e o erro associado a ele, σ_η . Os resultados obtidos para $\eta \pm \sigma_\eta$, a partir dos gráficos da Figura 26 estão dados na tabela 6.

Esses resultados deixam em evidência o efeito que a corrugação tem sobre o atrito experimentado pela cadeia de moléculas ao se deslocar. À medida que a corrugação aumenta, ou seja, a medida que a interação entre as moléculas de água e o nanotubo de carbono aumenta, o atrito experimentado aumenta ou, equivalentemente, a mobilidade diminui. Também se observa que existe um efeito importante exercido pela comensuração: mantendo fixa a corrugação observa-se uma variação considerável no coeficiente de atrito ao mudar a comensuração. Desta forma, resulta interessante analisar qual é o

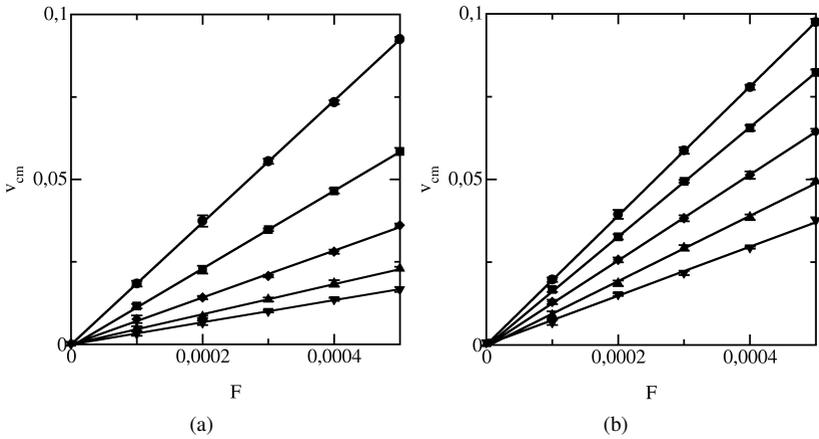


Figura 26 – Velocidade do centro de massa dos adsorvatos em função da força externa aplicada para duas comensurações diferentes, Figura 26(a): $\zeta = 0,59$, e Figura 26(b): $\zeta = 0,73$. Os símbolos nos gráficos representam diversos valores de u_0/ϵ : círculos 0,01; quadrados 0,03; diamantes 0,05; pirâmides 0,07; pirâmides invertidas 0,09.

	$\zeta = 0,59$	$\zeta = 0,73$
u_0/ϵ	$(\eta \pm \sigma_\eta (10^{-3}))t_0$	
0,01	$5,39 \pm 0,06$	$5,11 \pm 0,06$
0,03	$8,5 \pm 0,1$	$6,03 \pm 0,08$
0,05	$14,2 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,1$
0,07	$22,0 \pm 0,8$	$10,0 \pm 0,1$
0,09	30 ± 1	$13,5 \pm 0,3$

Tabela 6 – Resultados obtidos a partir dos ajustes das curvas da Figura 26.

efeito da corrugação sobre o coeficiente de atrito.

4.3.3 Efeito da corrugação no coeficiente de atrito

Na Figura 27 apresenta-se o gráfico que resume o efeito da corrugação, u_0 , sobre o coeficiente de atrito, η , para as comensurações $\zeta = 0,91, 0,73, 0,64, 0,55$. À exceção da comensuração $\zeta = 0,55$, todos os outros dados apresentam um

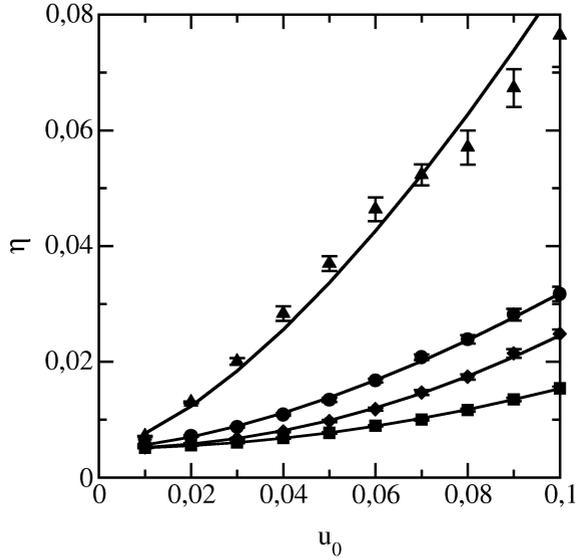


Figura 27 – Coeficiente de atrito η em função da amplitude do potencial do substrato u_0 para diferentes comensurações ζ . Os símbolos nos gráficos representam diversos valores de ζ : círculos 0,91; quadrados 0,73; diamantes 0,64; pirâmides 0,55. As linhas sólidas são resultados do ajuste realizado através da Equação 4.7.

comportamento do tipo lei de potência. Além disso, observando o comportamento das curvas da Figura 27 no limite $u_0 \rightarrow 0$, é facilmente verificável que em todos os casos o valor η obtido é muito próximo ao valor de $\eta_{el} = 0,005 t_0^{-1}$. Este comportamento foi verificado para todas as 9 menos 1 comensurações analisadas, portanto uma proposta para o ajuste destes dados é

$$\eta = \eta_{el} + c u_0^n. \quad (4.7)$$

O resultado do ajuste feito aos dados apresentados na Figura 27, e similares, está apresentado na Tabela 7.

Ao analisar a variação do expoente n em função da variação na comensuração, Figura 28, observa-se que o expoente n não possui um comportamento monotônico. No intervalo $\zeta \in (0,91, 0,64)$ este expoente tem um comportamento crescente com a diminuição da comensuração, enquanto que no intervalo $\zeta \in (0,64, 0,59)$ este expoente apresenta um comportamento de-

ζ	c	n
0,91	1,09	1,61
0,86	0,76	1,70
0,82	0,67	1,78
0,77	0,79	1,89
0,73	0,86	1,92
0,68	1,90	2,08
0,64	1,99	2,01
0,59	2,33	1,86

Tabela 7 – Resultados obtidos dos ajustes das curvas da Figura 27 e de dados similares.

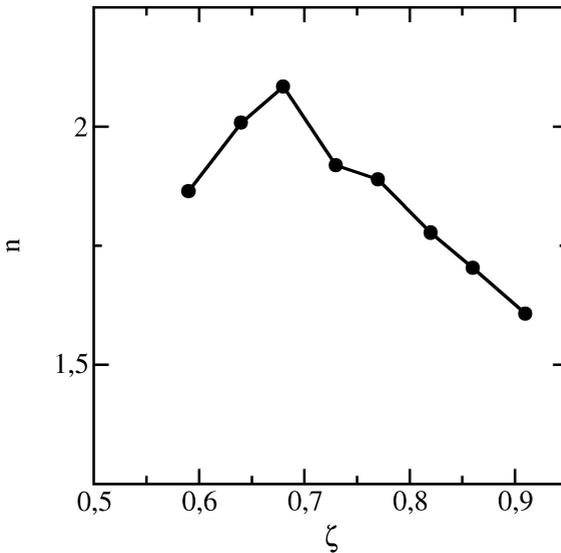


Figura 28 – Comportamento do expoente n da Equação (4.7) em função da comensuração do sistema.

crecente a medida que a comensuração decresce.

Também é possível observar que o expoente n da Equação (4.7) tende ao valor $n = 2.0$ para a comensuração próxima de $\zeta = \frac{2}{1 + \sqrt{5}} = 0,618$. Este

resultado é interessante pois, por um lado é o valor esperado para o caso de uma monocamada de átomos adsorvidos sobre uma superfície (CIEPLACK; SMITH; ROBBINS, 1994) e, por outro lado, modelos de FK apresentam uma transição de ruptura de analiticidade quando a comensuração (ou o inverso dela) é igual à proporção áurea (PEYRARD; AUBRY, 1983).

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento da mobilidade da água no estado *single file* confinada em um nanotubo de carbono de parede simples (SWNT), mediante a utilização de um modelo unidimensional generalizado de Frenkel-Kontorova (FK).

A partir da análise da água TIP3P dentro do SWNT, foram determinados os parâmetros necessários para a implementação do modelo generalizado de FK. Observou-se que a água TIP3P confinada no SWNT se estrutura de forma quase linear formando ligações através dos seus hidrogênios com as moléculas vizinhas. Estas ligações, chamadas de ligações de hidrogênio, são ligeiramente diferentes das observadas na água no *bulk*. A água confinada no SWNT forma um ângulo de 15° com o eixo que liga os dois oxigênios, enquanto que no caso da água no *bulk* este ângulo é de 18° . Muito provavelmente o motivo para esta diferença de comportamento seja geométrico, visto que dentro do SWNT as moléculas de água têm seu movimento muito restringido. Também notamos que, aproximadamente a 50 K , o hidrogênio que participa da ligação muda, isto é, a molécula de água passa do estado ligado para o não ligado e ligado novamente. Durante o processo de ruptura da ligação de hidrogênio, observou-se que as moléculas afastam-se umas das outras, reaproximando-se novamente na medida em que estabelecem a nova ligação. Analisando a energia de um dímero ao formar a ligação de hidrogênio e comparando com a energia do dímero no estado não ligado, observou-se que o estado ligado é de menor energia.

Portanto, para simular a interação entre as moléculas de água TIP3P dentro do SWNT utilizamos um potencial esfericamente simétrico de duas escalas (uma escada), onde a primeira escala, próxima do zero e de energia menor, representou os estados em que existiam ligações de hidrogênio, e a segunda escala, mais afastada e de maior energia, representou os estados nos quais a ligação de hidrogênio foi quebrada.

Nossos resultados mostraram que o SWNT é responsável pela estrutura assumida pela água, sendo a estrutura um estado quase linear. Observou-se que as moléculas de água não mantêm seus centros de massa ao longo do eixo de simetria do SWNT, elas se deslocavam dentro do SWNT seguindo uma trajetória helicoidal de 5 centésimos do raio do SWNT. Deslocando uma partícula ao longo do eixo de simetria do nanotubo, percebemos que o potencial efetivo sentido pelas moléculas pode ser resumido a uma função senoidal. Função esta que foi introduzida no modelo de FK como sendo um potencial externo que agia sobre as partículas.

Dessa forma, nosso modelo generalizado de FK consistiu de uma ca-

deia de moléculas de água esfericamente simétricas sujeitas à ação de um potencial senoidal. Os efeitos da temperatura foram considerados via um termo estocástico e a interação entre os dipolos da água e os elétrons do SWNT foram considerados através de um termo de arrasto, $-m\eta_{el}\frac{dx_i}{dt}$, introduzido na equação de movimento do sistema. Uma força externa F foi aplicada a cada uma das moléculas desta cadeia, de forma a modelar o efeito de pressões ou diferenças de potencial químico responsáveis pela mobilidade da água dentro do SWNT. Nossos resultados mostraram que para o caso de forças pequenas, a velocidade atingida pelo centro de massa da cadeia de moléculas é diretamente proporcional à força aplicada

$$F = \eta v,$$

o que configura um regime de escoamento viscoso. No caso de forças muito grandes, esta relação deixa de ser válida. A constante de proporcionalidade entre a força aplicada e a velocidade obtida é o coeficiente de atrito total que age sobre a cadeia de moléculas, que é inversamente proporcional à mobilidade para o caso de sistema modelados por equações do tipo Langevin, como é o caso deste trabalho. Em todas as situações observou-se que esse coeficiente de atrito é maior ou igual ao coeficiente de atrito colocado para simular as interações eletrônicas entre as moléculas de água e o SWNT, isto é

$$\eta_t > \eta_{el}.$$

Esse coeficiente mostrou-se sensível à intensidade da interação do SWNT com as moléculas de água, sendo essa intensidade de interação chamada de corrugação e medida através de uma constante u_0 . Os nossos resultados mostraram que o atrito experimentado pelas moléculas é uma função potencial da corrugação, ou seja

$$\eta_t = \eta_{el} + c u^n.$$

Este resultado é bastante interessante, já que observamos em nossa aproximação que o atrito eletrônico está desacoplado do atrito e dependente da estrutura do sistema. Situações similares têm sido reportadas em trabalhos onde se analisam o atrito experimentado por um sistema formado por uma monocamada de átomos deslizando sobre um substrato metálico (CIEPLACK; SMITH; ROBBINS, 1994; TORRES et al., 2006). Assim, seguindo o jargão adotado por esses autores, chamaremos de atrito fonônico η_{ph} o

atrimento que resulta da ação da geometria do SWNT, isto é

$$\begin{aligned}\eta_{ph} &= \eta_t - \eta_{el} \\ &= c u^n.\end{aligned}$$

Outra forma de escrever essa equação é substituindo o atrito pela mobilidade, isto é

$$B = \frac{c'}{u^n}, \quad (5.1)$$

o qual indica que a medida que o sistema se torna mais corrugado, este deve apresentar uma mobilidade mais baixa. Este resultado confirma parcialmente a suposição feita por Sisan et al. (SISAN; LICHTER, 2014), que apontaram que a água dentro do SWNT deveria verificar os resultados obtidos por Cieplak et al. (CIEPLACK; SMITH; ROBBINS, 1994).

A comensuração é a razão entre o parâmetro de rede efetivo do SWNT sentido pelas moléculas de água quando estas estão na estrutura *single file*. Em filmes adsorvidos em substratos, este parâmetro está relacionado à quantidade de átomos ou moléculas depositadas, ou seja, esse parâmetro mede quão coberta está a superfície, o que se traduz para água dentro do SWNT em quão preenchido está o tubo. Nossos resultados mostraram que o expoente da Equação 5.1 tende ao valor $n = 2.0$ obtido por Cieplak et al. (CIEPLACK; SMITH; ROBBINS, 1994) quando a comensuração é próxima de $\zeta = \frac{2}{1 + \sqrt{5}} = 0,618$ resultado este que está relacionado às propriedades dos solitons topológicos que são obtidos em sistema descritos pelo modelo de FK.

Para finalizar, na Figura 29 apresenta-se o gráfico da mobilidade da cadeia de moléculas, B , em função da comensuração, ζ , para diversas corações, u_0 , do SWNT. Esse resultado resume todo nosso trabalho. Nele observamos que o sistema apresenta mobilidade muito baixa para os casos onde a comensuração é $\zeta \approx 0,5$ e $\zeta \approx 1,0$. Isto se deve ao fato de que à medida que nos aproximamos de $\zeta \approx 0,5$ e $\zeta \approx 1,0$ os parâmetros de rede da cadeia de moléculas de água e do potencial efetivo do SWNT ficam muito próximos, numa situação ideal teríamos para $\zeta = 0,5$ uma molécula de água a cada dois mínimos do potencial, enquanto para $\zeta = 1,0$ teríamos uma molécula de água a cada mínimo do potencial efetivo do SWNT, em ambos os casos, o sistema água+SWNT está no seu mínimo de energia. Em modelos de FK, esses estados são o estado base (do inglês: *ground state*) dos solitons.

Da Figura 29 também é possível perceber que para $\zeta \approx 3/4$ a mobilidade atinge seu máximo. Acreditamos que este resultado esteja relacionado à frustração experimentada pelo sistema. Quando a comensuração é $\zeta \approx 3/4$, o sistema apresenta 3 moléculas de água a cada 4 mínimos do potencial do

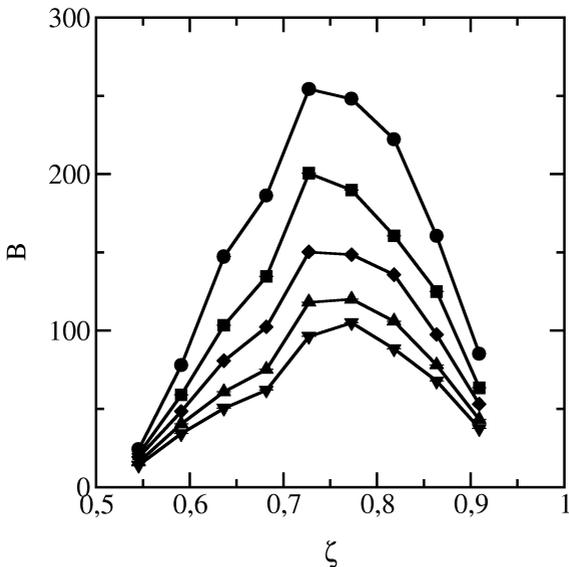


Figura 29 – Gráfico da mobilidade B em função da comensuração ζ para diferentes corrugações u_0 . Os símbolos nos gráficos representam diversos valores de u_0/ϵ : círculos 0,06; quadrados 0,07; diamantes 0,08; pirâmides 0,09; pirâmides invertidas 0,10.

substrato, portanto, temos uma das moléculas numa posição instável; nessa situação, o sistema se encontra num estado excitado e, devido às condições de fronteira, ele não consegue ir para um estado de mínima energia. Isso resulta num constante movimento de partículas trocando do máximo para o mínimo e dessa forma qualquer pequena força pode direcionar o movimento do sistema que na realidade está “livre” ou como dito no jargão da tribologia, não está *pinning*.

Recentemente Sisan et al. (SISAN; LICHTER, 2014) estudaram o comportamento do fluxo de água quando confinada em nanotubos de carbono. Para isso, eles realizaram simulações de dinâmica molecular para a água TIP3P no estado *single file* confinada em SWNTs *armchair* (n, n). Eles encontraram que o fluxo da água é devido ao rápido movimento dos solitons, sendo que para realizar este estudo, eles provocaram “defeitos” na cadeia, que consistia na adição ou retirada de moléculas de água do sistema, sendo um sistema sem defeitos, o sistema que apresenta duas moléculas de água para cada anel de carbono no eixo de simetria do SWNT. Nesse caso, cada

molécula se encontra num mínimo do perfil de energia potencial da superfície do nanotubo, pois cada anel gera dois mínimos nesse perfil. Eles definiram que um sistema apresenta uma quantidade positiva de defeitos quando se adicionam partículas ao sistema, e negativo quando partículas são retiradas. Na Figura 30 estão os resultados para a velocidade do sistema em função dos defeitos S encontrados por Sisan et al..

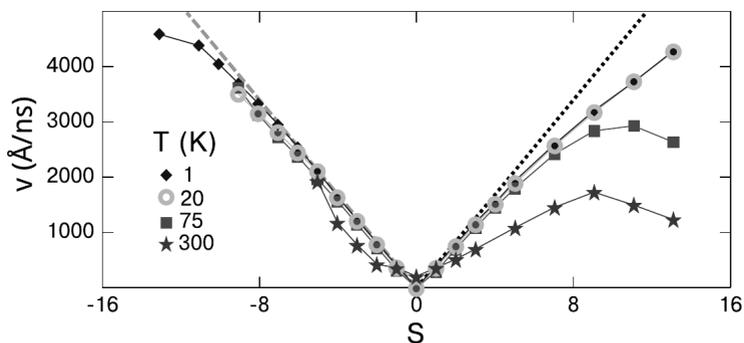


Figura 30 – Gráfico da velocidade de fluxo da cadeia de moléculas na estrutura *single file* em função dos defeitos S dessa cadeia. Imagem retirada da referência (SISAN; LICHTER, 2014).

Ao compararmos os resultados obtidos por Sisan et al. com os resultados obtidos neste trabalho, percebemos que existe uma relação entre o defeito S e a comensuração ζ , sendo um sistema sem defeitos equivalente a um sistema de $\zeta = 1$. Temos que para o caso onde a comensuração é menor que 1, ou igualmente, onde os defeitos S são negativos, o resultado apresentado na Figura 30 está de acordo com os resultados encontrados neste trabalho.

Tendo o nosso modelo obtido sucesso em descrever o comportamento da água confinada no estado *single file*, ou seja, para um sistema quase unidimensional, se faz interessante estender nosso modelo esfericamente simétrico para três dimensões alterando o potencial confinante (raio do nanotubo). Seguindo nesta linha de estudo, com o intuito de determinar a relação do comportamento da água com a topologia do sistema confinante, também é interessante analisar o comportamento da água TIP3P quando confinada entre folhas de grafeno. Além disso, resulta interessante estender o trabalho de Sisan et al. considerando um campo escalar confinante e comparar com a extensão para três dimensões do modelo apresentado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ALEXIADIS, A.; KASSINOS, S. Influence of water model and nanotube rigidity on the density of water in carbon nanotubes. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 10, p. 2793 – 2797, 2008.
- ALLEN, M. P. Algorithms for brownian dynamics. **Molecular Physics**, v. 47, n. 3, p. 599 – 601, 1982.
- ANGELL, C. A. et al. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 2, p. 1559, 2000.
- BARRAZ JR., N. M.; SALCEDO, E.; BARBOSA, M. C. Thermodynamic, dynamic, and structural anomalies for shoulderlike potentials. **J. Chem. Phys.**, v. 131, n. 9, p. 094504, 2009.
- BARROUG, A.; GLIMCHER, M. J. Hydroxyapatite crystals as a local delivery system for cisplatin: adsorption and release of cisplatin in vitro. **Journal of Orthopaedic Research**, v. 20, n. 2, p. 274 – 280, 2002.
- BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. **J. Phys. Chem.**, v. 91, p. 6269, 1987.
- BRAUN, O. M.; KIVSHAR, Y. S. Book. **The Frenkel-Kontorova model : concepts, methods, and applications / O.M. Braun, Y.S. Kivshar.** [S.l.]: Springer Berlin ; New York, 2004.
- CARVALHO, E. J. F. de. **Separação de nanotubos por dispersão em solução de surfactantes: Um estudo teórico.** Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2009.
- CHAPLIN, M. **Anomalous properties of water.** Feb 2014.
<http://www1.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>.
- CHEN, S.-H. et al. **Phys. Rev. E**, v. 56, p. 4231, 1997.
- CIEPLACK, M.; SMITH, E. D.; ROBBINS, O. M. Molecular origins of frictions: The force on adsorbate layers. **Science**, New York, v. 265, n. 5176, p. 1209 – 1212, 1994.
- DING, R. et al. Recent advances in the preparation and utilization of carbon nanotubes for hydrogen storage. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 7 – 29, 2001.

FALK, K. et al. Molecular origin of fast water transport in carbon nanotube membranes: Superlubricity versus curvature dependent friction. **Nano Letters**, v. 10, n. 10, p. 4067 – 4073, 2010.

GALLO, P. et al. **Phys. Rev. Lett.**, v. 76, p. 2730, 1996.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183 – 191, 2007.

GUILLOT, B. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 101, n. 1-3, p. 219 – 260, 2002.

HOLT, J. K. et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. **Science**, v. 312, n. 5776, p. 1034 – 1037, 2006.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, v. 31, n. 3, p. 1695 – 97, 1985.

HUMMER, G.; RASAIHAH, J. C.; NOWORYTA, J. P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. **Nature**, n. 6860, p. 188 – 190, 2001.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56 – 58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, n. 6430, p. 603 – 605, 1993.

JMOL: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. Maio 2014. <http://www.jmol.org/>.

JOLY, L. Capillary filling with giant liquid/solid slip: Dynamics of water uptake by carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 21, 2011.

JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 106, n. 738, p. 463 – 477, 1924.

JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 2, p. 926 – 935, 1983.

JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D. **Mol. Phys.**, v. 56, p. 1381, 1985.

KALRA, A.; GARDE, S.; HUMMER, G. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 100, n. 18, p. 10175 – 10180, 2003.

KAM, N. W. S. et al. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 33, p. 11600 – 11605, 2005.

KELL, G. S. **J. Chem. Eng. Data**, v. 20, p. 97, 1975.

KENNEDY, S. J.; WHEELER, J. C. **J. Chem. Phys.**, v. 78, p. 1523, 1983.

KOLESNIKOV, A. I. et al. Anomalously soft dynamics of water in a nanotube: A revelation of nanoscale confinement. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, p. 035503, 2004.

KRIM, J.; WIDOM, A. Damping of a crystal oscillator by an adsorbed monolayer and its relation to interfacial viscosity. **Phys. Rev. B**, v. 38, p. 12184 – 12189, 1988.

LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society**, v. 43, n. 5, p. 461, 1931.

LIU, Y.-C. et al. Diffusion dynamics of water controlled by topology of potential energy surface inside carbon nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 125438, 2008.

MAHONEY, M. W.; JORGENSEN, W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 20, p. 8910 – 8922, 2000.

MAJUMDER, M. et al. Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes. **Nature**, n. 7064, p. 44 – 44, 2005.

MASHL, R. J. et al. Anomalously immobilized water: A new water phase induced by confinement in nanotubes. **Nano Letters**, v. 3, n. 5, p. 589 – 592, 2003.

MUKHERJEE, B. et al. Strong correlations and fickian water diffusion in narrow carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 12, 2007.

NAGUIB, N. et al. Observation of water confined in nanometer channels of closed carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 4, n. 11, p. 2237 – 2243, 2004.

NEL, A. et al. Toxic potential of materials at the nanolevel. **Science**, v. 311, n. 5761, p. 622 – 627, 2006.

NETZ, P. A. et al. **Physica A**, v. 314, p. 470, 2002.

NETZ, P. A. et al. **J. Chem. Phys.**, v. 115, p. 344, 2001.

NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics**, v. 52, n. 2, p. 255 – 268, 1984.

OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 3, p. 335 – 349, 1976.

ODOM, T. W.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M. Scanning probe microscopy studies of carbon nanotubes. In: DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. (Ed.). **Carbon Nanotubes**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2001, (Topics in Applied Physics, v. 80). p. 173 – 211.

OLIVEIRA, A. B. de et al. **J. Chem. Phys.**, v. 128, p. 064901, 2008.

OLIVEIRA, A. B. de; NETZ, P. A.; BARBOSA, M. C. **Euro. Phys. J. B**, v. 64, p. 481, 2008.

PAI, P. et al. Pharmaceutical applications of carbon tubes and nanohorns. **Current Pharma esearch Journal**, v. 1, p. 11–15, 2006.

PANTAROTTO, D. et al. Immunization with peptide-functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralizing antibody responses. **Chemistry & Biology**, v. 10, n. 10, p. 961 – 966, 2003.

PEYRARD, M.; AUBRY, S. Critical behavior at the transition by breaking of analyticity in the discrete Frenkel-Kontorova model. **Journal Physical C**, v. 188, n. 16, p. 1593 – 1608, 1983.

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. **J. Comput. Phys.**, v. 117, n. 1, p. 1 – 19, 1995. <http://lammps.sandia.gov/>.

QIN, X. et al. Measurement of the rate of water translocation through carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 11, n. 5, p. 2173 – 2177, 2011.

RADUSHKEVICH, L. V.; LUKYANOVICH, V. M. About the carbon structure, synthesised during thermal decomposition of CO on metal contacts. (**Soviet**) **J. Phys. Chem.**, v. 26, p. 88 – 95, 1952.

- SALCEDO, E.; BARRAZ, N. M.; BARBOSA, M. C. Relation between occupation in the first coordination shells and widom line in core-softened potentials. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 16, 2013.
- SAUER, G. E.; BORST, L. B. **Science**, v. 158, p. 1567, 1967.
- SCIORTINO, F. et al. **Phys. Rev. E**, v. 54, p. 6331, 1996.
- SHARMA, R.; CHAKRABORTY, S. N.; CHAKRAVARTY, C. **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 204501, 2006.
- SISAN, T. B.; LICHTER, S. Solitons transport water through narrow carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 112, p. 044501, 2014.
- STARR, F. W.; HARRINGTON, S. T.; STANLEY, H. E. **Phys. Rev. Lett.**, v. 82, p. 3629, 1999.
- STARR, F. W.; SCIORTINO, F.; STANLEY, H. E. **Phys. Rev. E**, v. 60, p. 6757, 1999.
- STRIOLO, A. The mechanism of water diffusion in narrow carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 6, n. 4, p. 633 – 639, 2006.
- SU, J.; GUO, H. Effect of nanotube-length on the transport properties of single-file water molecules: Transition from bidirectional to unidirectional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 24, 2011.
- THE World Factbook 2013-14. Feb 2014. Washington, DC: Central Intelligence Agency.
<https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/index.html>.
- THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2788 – 2793, 2008.
- THOMAS, J. A.; MCGAUGHEY, A. J. H. Water flow in carbon nanotubes: Transition to subcontinuum transport. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, p. 184502, 2009.
- THURN, H.; RUSKA, J. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 22, p. 331, 1976.
- TORRES, E. S. et al. Nanoscale sliding friction versus commensuration ratio: Molecular dynamics simulations. **Physical Review**, v. 73, p. 035434, 2006.
- TSUCHIYA, T. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 60, p. 227, 1991.

VOLLMAYR, K.; KOB, W.; BINDER, K. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 15808, 1996.

WANG, H. et al. Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 8, p. 1019–1024, 2004.

WANG, J. et al. Diameter and helicity effects on static properties of water molecules confined in carbon nanotubes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 6, p. 829 – 835, 2004.

WU, W. et al. Targeted delivery of amphotericin b to cells by using functionalized carbon nanotubes. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 44, n. 39, p. 6358 – 62, 2005.

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 constituinte microscópico do sistema. Em uma dimensão a equação da força atuando na i^{ma} partícula é dada por

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = - \frac{\partial V(\mathbf{x}_i)}{\partial \mathbf{x}_i}, \quad (\text{A.1})$$

onde $V(\mathbf{x}_i)$ é o potencial inter-partícula, \mathbf{x}_i é a posição da i^{ma} partícula, e m_i sua massa. À partir da Equação A.1 são geradas N equações diferenciais de segunda ordem a serem integradas, resultando nas posições \mathbf{x}_i e velocidades \mathbf{v}_i num dado tempo t . À 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, sendo que neste trabalho as posições foram distribuídas uniformemente e as velocidades foram geradas aleatoriamente numa distribuição gaussiana de média $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{0}$ e de desvio padrão $\sigma = \sqrt{k_B T / m \epsilon}$.

O próximo passo é evoluir o sistema até que este atinja o equilíbrio. Isto é realizado calculando a aceleração de cada partícula do sistema através da Equação A.1, e integrando as equações clássicas de movimento, obtendo assim as velocidades e posições das partículas no tempo $t + \delta t$, onde δt 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 é realizada via um algoritmo de integração, sendo o algoritmo de Verlet um exemplo clássico deste tipo de algoritmo. Nesse algoritmo é realizado uma expansão em série de Taylor da posição $\vec{r}(t)$ num tempo futuro $t + \delta t$

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

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

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

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 $d^2\vec{r}(t)/dt^2$

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

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 δt^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

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

onde o erro para o cálculo da velocidade é da ordem de δt^2 , o que pode ser um grande problema, pois em geral erros de ordem menor que δt^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 δt^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 A 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, que em uma dimensão pode ser escrita como

$$f_0(\mathbf{v}_x) = \left(\frac{2\pi k_b T}{m} \right)^{-1/2} \exp\left(\frac{-m \mathbf{v}_x^2}{2k_b T} \right), \quad (\text{A.6})$$

onde a temperatura T e a velocidade média das partículas do sistema $\langle \mathbf{v}_x^2 \rangle$ estão relacionadas através do teorema de equipartição de energia

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

onde $\langle \mathbf{v}_x^2 \rangle$ é velocidade quadrática média

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

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. Na literatura existem diferentes tipos de termostato, mas neste trabalho utilizamos apenas dois deles, o termostato estendido de Nosé-Hoover (NOSÉ, 1984; HOOVER, 1985), e o termostato Browniano (ALLEN, 1982).

A.2.1 Termostato de Nosé-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 \mathbf{r} a posição da partícula no sistema inicial, temos:

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

Com isto, a Lagrangeana estendida fica

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

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^{ma} partícula são dadas por

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

e

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

onde \mathbf{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, como mostraremos, não é observado em termostatos estocásticos.

A.2.2 Dinâmica Browniana

Como explicado no desenvolvimento do modelo generalizado de FK, alguns graus de liberdade do sistema são tratados explicitamente, como as partículas e o substrato, outros graus de liberdade são tratados implicitamente através da sua influência estocástica, como no caso do banho térmico. Quando a força estocástica não possui correlação no tempo e no espaço, a dinâmica do sistema tem um comportamento Browniano, podendo ser descrita através da adição de uma força sistemática na equação ordinária de Langevin

$$m_i \frac{dv_i(t)}{dt} = -m_i \eta_{int} v_i(t) + f_i(t) + F_i^{(sis)}(\{x(t)\}), \quad (\text{A.16})$$

onde se assume que a força não sistemática, ou estocástica $f_i(t)$, é estacionária, Markoviana, Gaussiana de média zero e que não possui correlação com velocidades anteriores, nem com a força sistemática, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle f_i(0) f_j(t) \rangle &= 2m_i \eta_{int} k_B T \delta_{ij} \delta(t), \\ W(f_i) &= [2\pi \langle f_i^2 \rangle]^{-1/2} \exp\{-f_i^2 / (2 \langle f_i^2 \rangle)\}, \\ \langle f_i \rangle &= 0, \\ \langle v_i(0) f_j(t) \rangle &= 0, \quad t \geq 0, \\ \langle F_i^{(sis)}(0) f_j(t) \rangle &= 0, \quad t \geq 0, \end{aligned}$$

onde $\langle \dots \rangle$ refere-se a média sobre o *ensemble* em equilíbrio e $W(f_i)$ é a distribuição de probabilidade gaussiana da força estocástica (f_i).

A.2.2.1 Algoritmo de integração

O algoritmo adotado neste trabalho é o proposto por P. M. Allen (ALLEN, 1982). Nesse algoritmo se considera que a força estocástica f_i se mantém constante no intervalo de integração Δt . Para um sistema unidimensional a posição da i^{ma} partícula no tempo $(t + \Delta t)$ é dada pela equação

$$x_i(t + \Delta t) = x(t) + C_a v(t) + C_b a_i(t) + C_c a_i(t - \Delta t) + B_{ix}, \quad (\text{A.17})$$

onde $a_i(t) = F_i^{(sis)}(t) / m_i$. A velocidade é dada pela equação

$$v_i(t + \Delta t) = C_d v(t) + C_e a_i(t + \Delta t) + C_f a_i(t) + C_g a_i(t - \Delta t) + B_{iv}, \quad (\text{A.18})$$

onde os coeficientes das duas equações são

$$\begin{array}{lll}
 C_a = C_1 \Delta t & C_e = (C_2 - C_0 C_3 / C_1) \Delta t^2 & C_1 = (1 - C_0) / \gamma \\
 C_b = (C_2 + C_3) \Delta t^2 & C_f = (C_1 - C_2 + 2C_0 C_3 / C_1) \Delta t^2 & C_2 = (1 - C_1) / \gamma \\
 C_c = -C_3 \Delta t^2 & C_g = (-C_0 C_3 / C_1) \Delta t^2 & C_3 = (\frac{1}{2} - C_2) / \gamma \\
 C_d = C_0 \Delta t & C_0 = \exp(-\gamma) & \gamma = \eta_{int} \Delta t.
 \end{array}$$

Os termos B_{ix} e B_{iv} são variáveis aleatórias definidas como integrais estocásticas, dessa forma os outros termos das equações (A.17) e (A.18) também devem ter propriedades estocásticas. Portanto, ao contrário do que ocorre na dinâmica convencional, não existe trajetória única para cada partícula. Nós podemos gerar apenas trajetórias representativas. Utilizando a aproximação de Chandrasekhar, na simulação cada par B_{ix} , B_{iv} é amostrado a partir de uma distribuição Gaussiana bivalente de variância σ_x , σ_v e correlação ρ , onde

$$\begin{aligned}
 \sigma_x^2 &= \Delta t^2 k_B T \{2 - \gamma^{-1} [3 - 4 \exp(-\gamma) + \exp(-2\gamma)]\} / m\gamma, \\
 \sigma_v^2 &= k_B T [1 - \exp(-2\gamma)] / m, \\
 \rho \sigma_x \sigma_v &= \Delta t k_B T [1 - \exp(-\gamma)]^2 / m\gamma.
 \end{aligned}$$