

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CONFINAMENTO DE LÍQUIDOS EM NANOESCALA

Asdrubal Lozada Blanco<sup>†</sup>

Dissertação de mestrado apresentada,  
como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de MESTRE EM QUÍMICA,  
área de concentração FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas

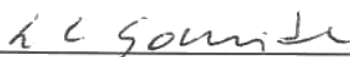
<sup>†</sup> Bolsista CAPES

São Carlos  
2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

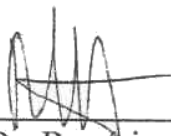
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato Asdrubal Lozada Blanco, realizada em 27 de fevereiro de 2012:*



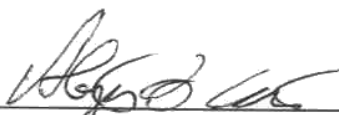
---

Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas



---

Prof. Dr. Rogério Custodio



---

Prof. Dr. Alejandro López Castillo

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L925cL

Lozada Blanco, Asdrubal.

Confinamento de líquidos em nanoescala / Asdrubal  
Lozada Blanco. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
35 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2012.

1. Físico-química. 2. Confinamento de fluídos. 3. Método  
de Monte Carlo. 4. Distribuição radial. 5. Líquidos. I. Título.

CDD: 541 (20<sup>a</sup>)

*Ad nihil*

# Agradecimentos

Ao professor Luiz Carlos Gomide pela orientação e pela colaboração dada.

À Comissão Examinadora, por o tempo dedicado à revisão da dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos.

Aos integrantes do Laboratório de Química Quântica e Termodinâmica de Líquidos,  
LQT.

À CAPES pela bolsa concedida.

*Por aportar al diseño de este camino no reversible a Leidy Rocío.*

## *Resumo*

CONFINAMENTO DE LÍQUIDOS EM NANOESCALA. Os efeitos na redução do espaço sobre as propriedades estruturais de dois líquidos e uma mistura dos mesmos foram analisados com uma definição de condição de confinamento em escala nanométrica, a partir de nanotubos de carbono. A metodologia empregada utiliza para os cálculos o método Monte Carlo no ensemble isotérmico-isobárico,  $NpT$ , e a função de distribuição radial de pares para a análise estrutural.

Os resultados obtidos mostraram que em condição de confinamento apresenta-se formação e distorção de padrões estruturais nas funções de correlação para os líquidos estudados, água e metanol. As variações nestas funções apresentam-se como dependentes da descrição dos nanotubos.

**Palavras-chave:** Confinamento, Líquidos, Monte Carlo, Distribuição radial

## *Abstract*

CONFINEMENT OF LIQUIDS AT NANOSCALE. The effects on the reduction of space on the structural properties of two liquids and a mixture thereof were analyzed with a definition of nanoscale confinement, based on carbon nanotubes. The methodology involves the use of the Monte Carlo Method at isobaric-isothermal assembly,  $NpT$ , and Radial Distribution Functions for structural analysis.

The results showed that in confinement conditions presents formation and distortion of structural patterns in the correlation functions for the studied liquids, water and methanol. The variations in these functions are presented as dependent on the description of the nanotubes.

**Keywords:** Confinement, Liquids, Monte Carlo, Radial Distribution

# Lista de Abreviaturas

CHELPG Charges from electrostatic potenciales using a grid based method

DFT Density Functional Theory

GCMC Grand Canonical Monte Carlo Simulation

NpT Ensemble Isotérmico-Isobárico

NVT Ensemble canónico

OPLS-AA Optimized Potential for Liquid Simulation

SCF Self Consistent Field

SFA Surface Force Aparatus

SWNT Single Walled Nanotube



# Lista de Tabelas

2.1	Parâmetro, $\sigma$ e $\epsilon$ no potencial de Lennard-Jones. Para o carbono e hidrogênio . . . . .	9
2.2	Parâmetros iniciais para o cálculo com o programa DIADORIM [1] . . . . .	10
2.3	Parâmetros [2] iniciais para o modelo TIP3P. Cálculo com o programa DIADORIM [1] . . . . .	16
2.4	Parâmetros [2] iniciais para o modelo TIPS-MeOH. Cálculo com o programa DIADORIM [1] . . . . .	17
2.5	Função de distribuição de pares para o modelo TIP3P [3], primeiro máximo	19
3.1	Esquema do arquivo de parâmetros usados no cálculo Monte Monte Carlo com o programa DIADORIM [1] . . . . .	20
3.2	Nanotubos, SWNT, Armchair. Valores para o diâmetro, $\phi$ , número de átomos de C e H e comprimento, $l$ . . . . .	21
3.3	Posição dos picos no $g_{oo}(r)$ para a água, no interior do nanotubo (5, 5) . . . . .	24

# Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de um nanotubo de carbono, SWNT, de acordo com os índices de Hamada . . . . .	3
1.2	Esquema do nanotubo metálico e semicondutor . . . . .	4
1.3	Esquema de aparelho de força superficial, SFA. As paredes do sólido são mantidas juntas por uma pressão constante . . . . .	5
2.1	Esquema da divisão do espaço em regiões confinadas e não confinadas . .	14
2.2	Critério geométrico que determina as moléculas dentro ou fora do nanotubo	15
2.3	Modelo TIP3P, função de potencial intermolecular de três sítios . . . . .	16
2.4	Modelo TIPS para o metanol, função de potencial intermolecular de seis sítios . . . . .	17
2.5	Cálculo do elemento cilíndrico para a normalização da função $g(r)$ . . . .	18
2.6	Cálculo do elemento de anel para a normalização da função $g(r)$ no exterior do nanotubo . . . . .	18
3.1	Variação do $ \Delta\bar{q} $ como função do diâmetro e ao longo do eixo axial dos nanotubos, SWNT . . . . .	21
3.2	Cálculo da média das cargas, na seção transversal do nanotubo . . . . .	21
3.3	Variação do $q$ ao longo do perímetro do nanotubo, (9,9) . . . . .	22
3.4	Número de moléculas de água no interior do nanotubo . . . . .	23
3.5	Distribuição radial no interior do nanotubo (5, 5) . . . . .	24
3.6	Distribuição de ângulos (Ox-0-Ox) no interior do nanotubo (5, 5) . . . . .	25

3.7	Variação no comportamento da $g_{OO}(r)$ com o diâmetro do nanotubo . . .	25
3.8	Variação no comportamento da (a) $g_{OH}(r)$ e (b) $g_{HH}(r)$ com o diâmetro do nanotubo . . . . .	26
3.9	Número de moléculas de metanol no interior dos nanotubos: (6,6) e (9,9)	26
3.10	$g_{oo}(r)$ para o metanol no interior do nanotubo (9,9) . . . . .	27
3.11	$g_{ji}(r)$ do MeOH no interior do nanotubo: (9,9) . . . . .	27
3.12	Número de moléculas de metanol e água no interior do nanotubo . . . . .	28
3.13	$g_{moa}(r)$ para a mistura metanol-água como função do diâmetro do na- notubo . . . . .	28
3.14	Fracão molar do MeOH como função do diâmetro e a distância ao nanotubo	28
3.15	$g_{oo}(r)$ para o etanol no interior do nanotubo (9,9) . . . . .	29
3.16	$g_{ii}(r)$ para um fluido de Lennard-Jones . . . . .	29
4.1	Esquema do etanol líquido no interior do nanotubo (9,9) . . . . .	35

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Confinamento . . . . .	1
1.1.1	Nanotubos . . . . .	2
1.2	Estudos prévios sobre o confinamento de fluidos . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Metolodogia</b>	<b>8</b>
2.1	Sobre o espaço de confinamento . . . . .	8
2.2	Método de cálculo . . . . .	10
2.2.1	O ensemble $NpT$ no método Monte Carlo . . . . .	11
2.2.1.1	O potencial intermolecular . . . . .	13
2.2.2	Separação do sistema para a análise . . . . .	14
2.3	Líquidos e as funções estruturais . . . . .	15
2.3.1	Água, modelo TIP3P e Metanol . . . . .	16
2.3.2	Função de distribuição radial de pares . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>20</b>
3.1	Espaço de confinamento. Nanotubos . . . . .	20
3.2	Líquidos . . . . .	22
3.2.1	Água . . . . .	22
3.2.2	Metanol . . . . .	25

3.2.3	Mistura Metanol-Água . . . . .	26
3.2.4	Cálculos com dinâmica molecular clássica para outros líquidos . .	29
<b>4</b>	<b>Discussão e Conclusões</b>	<b>30</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>32</b>
	<b>Anexo</b>	<b>35</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Dois conceitos surgidos entre os anos 1930 e 1960 acerca dos líquidos, foram as ideias que estes poderiam ser estudados como sólidos com um grau elevado de desordem ou como gases altamente imperfeitos [4]. Desta última, baseada nos desenvolvimentos mecânico-estatísticos dos gases não-ideais [5], obteve-se como resultado uma forma de classificação, que depende do tipo de força intermolecular ou interatômica entre seus componentes. Por outro lado, uma descrição emergente tem sido apresentada com os estudos de difusividade em escala nanométrica, e com aquelas pesquisas relacionadas com o comportamento dos fluidos em espaços ultra-finos [6]. A conclusão principal deste ponto de vista, é que as propriedades físico-químicas dos líquidos são afetadas pelas condições de confinamento, tema tratado no presente estudo.

Divide-se este capítulo em uma revisão breve dos estudos previos realizados sobre o fenômeno de confinamento, como este tem sido representado e como pode afetar as propriedades dos líquidos.

### 1.1 Confinamento

De acordo com Alexiadis et al. [7] o uso de equações do tipo Navier-Stokes para a descrição do comportamento de um fluido, quando a escala de um sistema se reduz à nanômetros, é pouco apropriado. Estes pesquisadores argumentam que nestas condições, fenômenos tais como o fluxo são afetados, principalmente, pelo movimento de partículas discretas em nível atômico. Razão pela qual, as metodologias que levam em conta considerações moleculares são mais efetivas.

As pesquisas sobre confinamento de fluidos brindam um caminho para o estudo dos efeitos da variação na dimensionalidade de um sistema sobre o comportamento termodinâmico dos líquidos. Nestas é considerada a introdução de barreiras de energia potencial e a competição entre as forças geradas, posto que as moléculas confinadas experimentam uma redução no número de moléculas vizinhas, comparadas com aquelas que não estão confinadas. Gelg et al. [8] encontraram que esta competição entre forças conduz à formação de camadas e transições de fase não encontradas quando o sistema é macroscópico.

Grande atenção tem sido dada aos efeitos do confinamento sobre a termodinâmica dos fluidos em áreas relacionadas com a geofísica, na produção de nanomateriais e na elaboração de lubrificantes e adesivos. Assim como também, em estudos de separação de espécies iônicas em solução aquosa, úteis na interpretação de fenômenos biológicos [9]. Por outro lado, resultados obtidos em estudos de confinamento de água [7, 10], mostram variações relacionadas com aspectos geométricos, densidades, ligações de hidrogênio, orientação dipolar e de transporte elétrico.

Para a descrição do confinamento em escala nanométrica tem sido utilizadas cavidades representadas por nanotubos ou nanoporos simples, imersos em fluidos tais como, água, álcoois ou líquidos provenientes de gases nobres ou hidrogênio. O modelo cilíndrico de nanotubo —SWNT—, Armchair, tem sido o empregado na maioria dos casos e com menor frequência os tipos Zigzag ou Chiral [7]. Finalmente, outra generalidade associada com estes estudos, é o uso de ensembles canônicos,  $NVT$ , e raras vezes ensembles isotérmicos-isobáricos,  $NpT$ , ou ensembles grande-canônicos [11].

### 1.1.1 Nanotubos

Descobertos por Iijima [12] e descritos como uma folha de grafeno enrolada, os nanotubos de carbono, SWNT, foram utilizados inicialmente na descrição do confinamento de fluidos como argônio, hélio, água ou alguns álcoois. E em geral, a mai-

oria destes estudos tem sido realizados com dinâmica molecular clássica e em poucos casos com simulações *Ab Initio* [7].

Iijima [12], apresenta a formação dos nanotubos a partir de uma representação esquemática, de acordo com a notação de Hamada. Nesta, utiliza-se um índice  $(m, n)$  ou  $(m, \alpha)$ , na que  $m$  denota o  $m$ -ésimo hexágono desde o origen e  $\alpha$  descreve um ângulo com relação ao eixo da folha, figura 1.1. A helicidade e, portanto, a estrutura do nanotubo pode ser univocamente determinada conhecendo este ângulo e o diâmetro. No caso ideal, pode ser calculado pela equação  $d_t = \frac{a\sqrt{m^2+nm+n^2}}{\pi}$  com  $a = 2.46\text{Å}$  [13], isto é, supõe-se que na formação do nanotubo cilíndrico não se apresenta distorção da distância nem do ângulo de  $120^\circ$  entre dois átomos de carbono.

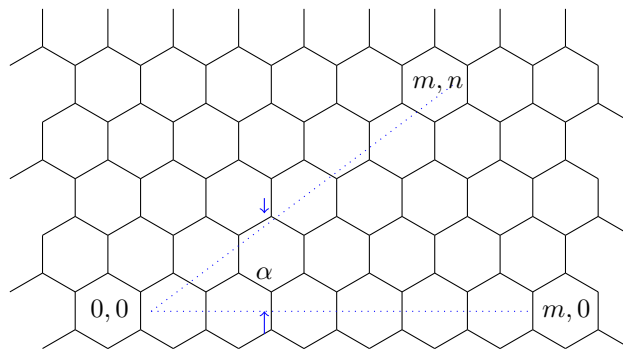


Figura 1.1: Representação esquemática de um nanotubo de carbono, SWNT, de acordo com os índices de Hamada

Da classificação de Hamada, deriva-se uma categorização em três tipos para os nanotubos SWNT: Armchair  $(m, m)$ , Zigzag  $(m, 0)$  e Chiral  $(m, n)$ . Este último deve ser opticamente ativo e distingue-se de outro com índices  $(m, -n)$ . A quiralidade também afeta suas propriedades elétricas e comumente se assume que o tipo Armchair é metálico, enquanto que o Zigzag e o Chiral são semicondutores, figura 1.2.<sup>1</sup>

## 1.2 Estudos prévios sobre o confinamento de fluidos

Como resultado do confinamento de fluidos em espaços com larguras de poucos diâmetros moleculares, podem apresentar-se uma ampla variedade de compor-

<sup>1</sup>Figura 1.2 escolhida de [14]



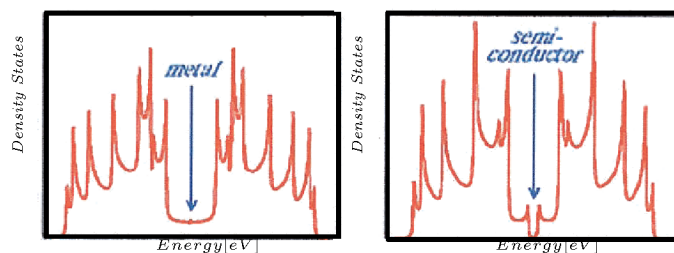


Figura 1.2: Esquema do nanotubo metálico e semicondutor

tamentos físicos, que não se encontram quando os sistemas são avaliados em termos macroscópicos [8]. Fenômenos tais como a formação de camadas, adesividade e transições de fase comensuráveis-incomensuráveis, tem sido observados. Assim como também intercâmbios entre transições gás-líquido e líquido-líquido. Uma interrogante principal surgida destes estudos é como tais fenômenos são afetados pelas condições e pelas variáveis que descrevem o confinamento —geometria e tamanho, estrutura molecular, conectividade, etc.—.

Um resultado experimental obtido dos estudos das transições de fase gás-líquido sob condições de confinamento em poros, é que quando o diâmetro destes é umas poucas vezes maior que o diâmetro do fluido confinado (o adsorbato), o fenômeno de condensação capilar aparece abruptamente e está acompanhado de histerese, associada a irregularidades no material adsorvente (poro).

Gaucher et al. [15] sugerem que em princípio o uso de nanotubos de carbono, SWNT, nestes experimentos é apropriado, posto que seus tamanhos não estão dispersos, não estão interconetados e são poros retos. Não entanto, discutem as dificuldades associadas na obtenção de nanotubos com alto grau de pureza e a forte absorção destes sobre superfícies externas.

Outro fenômeno, o congelamento em espaços reduzidos tem sido de importância em áreas relacionadas com a lubrificação, adesão e na produção e caracterização de materiais porosos. Através de um método denominado termoporimetria, avalia-se a variação na temperatura da água. Com isto, tem se encontrado que a temperatura de congelamento em sistemas confinados sempre é diminuída em comparação

com um não confinado. Warnock et al. citado por [8] tem mostrado que em poros com comprimento menor que 20 nm, estas quedas na temperatura são do ordem de 10K

Por outro lado, experimentos que usam aparelhos de força superficial, SFA, tem revelado mudanças relevantes nas propriedades estruturais e dinâmicas dos fluidos quando a separação entre os pratos,  $h$ , é menor aos 100 Å, figura 1.3<sup>2</sup>. Nesta escala, as oscilações na força normal aos pratos indica que as moléculas do fluido formam capas paralelas à superfície do sólido [6].

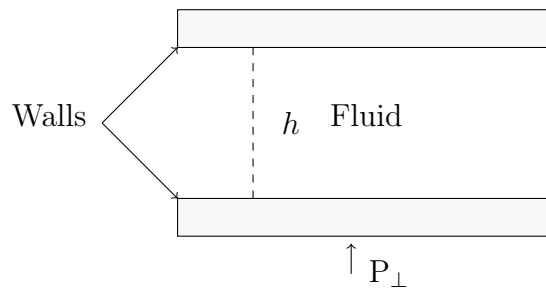


Figura 1.3: Esquema de aparelho de força superficial, SFA. As paredes do sólido são mantidas juntas por uma pressão constante

Paralelo às pesquisas experimentais, encontram-se aqueles estudos teóricos e simulações computacionais que tentam obter uma interpretação do confinamento e do comportamento dos líquidos em tais condições. Entre os tipos de metodologias que tem sido empregadas para este fim, destaca-se os modelos de Monte Carlo Grande Canônico, GCMC [8, 13], ensemble de Gibbs Monte Carlo, Dinâmica molecular [7, 6] e em alguns casos simulações mediante a teoria do funcional da densidade, DFT.

Gelb et al. [8] argumentam que as propriedades calculadas para os fluidos confinados dependem fortemente do modelo usado na descrição da interação entre as paredes do espaço de confinamento e o fluido, independente da inclusão ou não de estrutura em dito espaço. Um caso particular mostrado para uma parede gerada a partir de uma folha de grafeno, supõe um potencial intermolecular de pares, derivado do potencial de Lennard-Jones(12,6). A interação parede-fluido é obtida pela integração de todas as interações individuais com os átomos de carbono em cada plano do grafeno,

<sup>2</sup>Figura1.3 tomada de [6]

seguida pela soma de todos os planos, equação 1.1

$$u_{sf}(z) = 2\pi\rho_s\epsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 - \left( \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right) \right] \quad (1.1)$$

onde os termos '10' e '4' representam a interação das moléculas do fluidos com o plano do grafeno e o '3' a soma sobre todos os outros planos do sólido. Steele, citado por [8], argumenta que a baixas temperaturas e para espaçamentos atômicos grandes, este tipo de potenciais não estruturados seriam inapropriados. Derivado desta discussão tem se considerado o uso de potenciais de três corpos, nos que contribuições das interações dispersivas aportam 15% de energia potencial total do sistema.

Devido à sua importância, o estudo do comportamento da água em condições de confinamento, apresenta uma estratégia para a interpretação de fenômenos que ocorrem em nível biológico, tais como a passagem deste fluido através de proteínas de membrana. Na grande maioria dos casos, as simulações nestes estudos foram efetuadas com dinâmica molecular clássica.

De acordo com [7], o primeiro artigo dedicado à dinâmica molecular clássica de água em nanotubos de carbono foi apresentado por Gordillo et al. e posteriormente seguido por muitos outros. Nestes, foi suposto que o comportamento das propriedades da água, tais como: densidade, formação de ligações de hidrogênio, orientação dipolar, transferência protônica, assim como também características estruturais, em nanotubos de carbono do tipo SWNT depende do diâmetros dos mesmos e não de sua chiralidade.

Em 2001, Hummer et al. [16] reportaram, desde uma simulação de dinâmica molecular, a formação pulsada de cadeias unidimensionais de moléculas de água no interior de um nanotubo de carbono não polar. Estes autores, atribuem a aparição de tais pulsos às flutuações na densidade e, portanto, do número de ligações de hidrogênio formadas. Berezhkovskii et al. citado por [7], mostraram que este fluxo de água em nanoescala é de natureza estocástica, dominado pelas flutuações térmicas, e que no caso

de cavidades de pequenos diâmetros, os modelos unidimensionais são apropriados.

Num estudo em 2003, apresentado por Mann e Halls [17], com simulações de dinâmica molecular *Ab Initio*, considerando um total de 6 moléculas de água encapsuladas no interior de um nanotubo de carbono Armchair (6,6), e com a aplicação de condições periódicas de contorno ao longo do eixo axial do tubo, mostraram a formação preferencial de moléculas alinhadas, cada uma com o momento dipolar orientado na direção do eixo do nanotubo e com uma energia de estabilização maior, comparadas com aquelas no vácuo.

Subjacente a estes estudos teóricos, existem alguns questionamentos para a análise do comportamento termodinâmico dos fluidos em condição de confinamento, tais como: 1) os modelos conhecidos para a descrição de fluidos —como exemplo para a água: SCP ou TIP3P [2]— são adequados neste caso? Este questionamento surge principalmente porque a parametrização tem sido direcionada à descrição de líquidos em escala macroscópica, e porque o uso de modelos diferentes para um mesmo fluido mostra a formação de estruturas diferentes. 2) O uso de potenciais parametrizados é apropriado na descrição das condições de confinamento? A este respeito, uma abordagem está focando a atenção no uso de métodos *Ab Initio*, limitando as simulações a tamanhos no intervalo (10-15 Å).

# Capítulo 2

## Metodologia

No presente estudo dois aspectos fundamentais foram considerados: 1) a descrição dos espaços de confinamento, realizada desde cálculos *Ab Initio* e um modelo de potencial clássico, e 2) a análise de algumas propriedades estruturais de líquidos contidos nestes espaços, para os quais as simulações foram realizadas mediante o método Monte Carlo. É importante notar a natureza comparativa entre resultados para sistemas confinados e outros obtidos para sistemas macroscópicos. Adicionalmente, alguns dados calculados com dinâmica molecular clássica são incorporados.

### 2.1 Sobre o espaço de confinamento

Para simular as condições de confinamento em nanoescala, foi utilizado o modelo cilíndrico de nanotubo, SWNT, descritos pelo índice de Hamada [12],  $(m, m)$  e com diâmetros definidos desde  $(5,5) \sim 6.4 \text{ \AA}$  a  $(9, 9) \sim 12.5 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>. Nas bordas destes nanotubos foram adicionados átomos de hidrogênios, assumindo multiplicidade de spin igual a 1, estado singlete. Os cálculos foram realizados mediante o métodos *Ab Initio*, com o modelo de Hartree-Fock, juntamente com função base gaussiana, 3-21G.<sup>2</sup> Mirfakhrai et al. [19] argumentam que embora a presença de hidrogênios terminais distorça a distribuição de carga sobre os carbonos, a baixa afinidade eletrônica destes átomos afeta somente os carbonos vizinhos. Também, os pesquisadores mostram que a soma total da carga para as unidades H-C é consistente com aquela nos outros carbonos no nanotubo.

Para o cálculo das cargas nos nanotubos, empregou-se o esquema proposto

---

<sup>1</sup>Estruturas geométricas geradas com o CoNTub: an algorithm for connecting two arbitrary carbon nanotubes."S. Melchor; J.A. Dobado. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 44, 1639-1646 (2004)

<sup>2</sup>Método implementado em [18]

por Breneman e Wiberg, CHELPG [20], freqüentemente usado na simulação de cargas parciais. Como argumento para o uso deste esquema Chirlian e Francl [21] mostram que os momentos de dipolo calculados correlacionam muito melhor com os dipolos SCF e que a distribuição de carga obtida por este procedimento reproduz melhor o potencial electrostático a longas distâncias, quando comparados com os gerados com cargas Mulliken.

Junto com as cargas obtidas, os parâmetros para o potencial de Lennard-Jones,  $\sigma$  e  $\epsilon$ , incluídas no campo de força OPLS-AA[22, 23] foram utilizados na descrição dos átomos de carbono e hidrogênio nos nanotubos, tabela 2.1

Tabela 2.1: Parâmetro,  $\sigma$  e  $\epsilon$  no potencial de Lennard-Jones. Para o carbono e hidrogênio

Tipo	$\sigma[\text{Å}]$	$\epsilon[\text{kcal mol}^{-1}]$
CA	3.55	0.07
HA	2.42	0.03

Os símbolos CA e HA referem-se à descrição de carbonos e hidrogênios em compostos aromáticos. E CA é equivalente para os anéis aromaticos fusionados, como é o caso do naftaleno. Com o uso destes valores no modelo OPLS-AA, Jorgensen et al. [23], apresentam resultados de simulação computacional onde as energias conformacionais de estruturas em fase gasosa e as propriedades termodinâmicas para líquidos orgânicos, são consistentes com os valores experimentais.

Os espaços de confinamento, nanotubos de carbono (SWNT), foram descritos em conjunto por: seu diâmetro,  $\phi$ , comprimento  $l$ , cargas,  $q$ , e os parâmetros no potencial de Lennard-Jones,  $\sigma$  e  $\epsilon$ . De forma esquemática escreve-se,

$$\text{CONFINAMENTO} : \{\phi, q, \sigma, \epsilon, l\}$$

com  $l = 20 \text{ Å}$ .

## 2.2 Método de cálculo

O cálculo das propriedades dos sistemas líquido-Nanotubo foi efetuado em duas etapas: 1) Cálculos das propriedades do sistema nas condições de equilíbrio termodinâmico e 2) a separação do sistema em duas regiões, confinada e não confinada, para a análise posterior das características estruturais adotadas pelos líquidos.

A primeira parte corresponde ao uso do método Monte Carlo em um ensemble isotérmico-isobárico,  $NpT$ , para o cálculo de um conjunto de configurações do sistema e a segunda ao cálculo da população de moléculas do líquido no interior do nanotubo, seguida da análise da função de distribuição radial de pares. No caso de uma mistura binária, estudo do comportamento da composição, fração molar, tanto no interior, quanto fora do nanotubo, em função da distância ao eixo axial.

Em termos gerais, as condições para o início da simulação, compreendem: Parâmetros de Lennard-Jones,  $\sigma$  e  $\epsilon$ , e cargas tanto para os nanotubos quanto para os líquidos; valores de temperatura, pressão, taxa de variação de volume, raio de corte, número moléculas dos líquidos, e número de sítios do nanotubo (número de átomos). Freitas, L.C.G [1].

Os valores empregados neste estudo são mostrados na tabela 2.2

Tabela 2.2: Parâmetros iniciais para o cálculo com o programa DIADORIM [1]

Parametro	Valor
Temperatura	298K
Pressão	1 atm
$\Delta V$	250
Raio corte	8.5 Å
No. Mol Líquido	4000

### 2.2.1 O ensemble $NpT$ no método Monte Carlo

O ensemble isotérmico-isobárico tem se definido como uma coleção de sistemas descritos por valores fixos no número de átomos,  $N$ , pressão,  $P$ , e temperatura,  $T$ . A atribuição de uma temperatura fixa é justificada por imaginar que os sistemas do ensemble são inicialmente postos em equilíbrio térmico com o outro por imersão em um banho de calor na temperatura  $T$ . [24], e está caracterizado por gerar valores médios para uma função como:

$$\langle f(r^N, v) \rangle = \frac{\int_0^\infty dv \exp(-\beta pv) \int_v dr^N f(r^N, v) \exp(-\beta \Phi(r^N))}{\int_0^\infty dv \exp(-\beta pv) \int_v dr^N \exp(-\beta \Phi(r^N))} \quad (2.1)$$

De acordo com McDonald [25], dado que em um cálculo Monte Carlo as partículas estão confinadas no interior de um cubo com aresta flutuante,  $L$ , é conveniente introduzir coordenadas escaladas, isto é,  $\alpha_i = L^{-1}r_i$ , tal que a integral sobre as coordenadas das partículas é realizada em um cubo unitário e o valor médio da função pode ser reescrito como  $\langle f([L\alpha]^N, v) \rangle$ , valor representado num espaço  $(3N+1)$ -dimensional das variáveis  $\{v, \alpha_1, \dots, \alpha_1\}$

O procedimento ou algoritmo seguido para o cálculo destes valores médios, caracterizado por uma amostragem preferencial, denominado Algoritmo de Metropolis [26, 27] segue os passos seguintes:

1. Escolha de uma matrix,  $Q$ , probabilidade de transição de Markov com probalidades de transição  $q(i, j)$  [28],  $i, j=1, \dots, m$ , e tambem a escolha de um número inteiro  $k$  entre 1 e  $m$ .
2. Fazer a variable aleatória que representa o estado inicial do sistema,  $X_o = k$ .
3. Gera uma variável aletória,  $X$ , tal que  $P\{X = j\} = q(X_n, j)$  e gera um número aleatório  $U$ .
4. Impõe a condição: Se  $U < \frac{[b(j)q(X, X_n)]}{[b(X_n)q(X_n, X)]}$ , então  $NS = X$ ; se não  $NS = X_n$ .



5.  $n = n + 1, X_n = NS$ .

6. voltar ao passo 3.

No contexto do cálculo no ensemble  $NpT$  podem redefinir estes passos na seguinte forma: Se a energia potencial e o volume do cubo contendo um sistema com  $N$  partículas, em uma dada configuração, são  $\Phi'$  e  $v'$ , respectivamente, uma configuração de teste é gerada de acordo com as regras:

$$\alpha_i \rightarrow \alpha_i + \lambda R^\alpha \quad (2.2)$$

$$L \rightarrow \dot{L} + \mu R^L \quad (2.3)$$

em que  $i$  representa uma partícula escolhida cíclica ou aleatoriamente. Os  $R^\alpha$  e  $R^L$  são escolhas aleatorias no intervalo  $(-1, +1)$ .  $\lambda$  é o parâmetro de deslocamento e  $\mu$  é o parâmetro para a mudança de volume. Dado um novo valor na energia potencial,  $\Phi''$ , com relação ao volume  $v''$  para o cubo. A quantidade

$$W = (\Phi'' - \Phi' + p(v'' - v')) - N\beta^{-1} \ln(v''/v') \quad (2.4)$$

é calculada e a nova configuração é escolhida para substituir a anterior com uma probabilidade dada por:

$$P = 1, \text{ se } W \leq 0 \quad (2.5)$$

$$P = \exp(-\beta W), \text{ se } W > 0 \quad (2.6)$$

a repetição deste procedimento gera uma cadeia de configurações que são distribuídas no espaço fase com probabilidade de densidade proporcional a um fator de peso pseudo-Boltzmann.

### 2.2.1.1 O potencial intermolecular

De grande importância na determinação das funções médias,  $\langle f([L\alpha]^N, v) \rangle$ , é a forma como as interações entre as partículas que constituem o sistema são dadas, isto é qual é a maneira em que a energia do sistema é determinada.

De acordo com Allen e Tildesley [29] a aproximação universalmente usada em simulação computacional para a descrição do potencial de interação é a construção de uma expressão para a energia potencial do sistema e sua posterior divisão em termos que envolvem pares, triplas, etc, de partículas(ou moléculas). Estes pesquisadores exemplificam este procedimento mediante a seguinte simplificação:

$$V = \sum_i v_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} v(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v(r_i, r_j, r) \sum_i \sum_{j>i} v(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.7)$$

de igual forma argumentam que o uso da aproximação de pares resulta em boas descrições de propriedades de líquidos e que os efeitos de três corpos podem ser incluídos como um potencial par efetivo.

Derivados de seu trabalho sobre a variação na temperatura de viscosidade, Jones[30], argumenta que estes resultados experimentais podem ser satisfatoriamente explicados supondo que as partes repulsivas e atrativas do potencial molecular variam com uma potencia do inverso de distância. Um resultado importante nesta discussão é que a forma do potencial de pares '6-12', equação 2.8, de Lennard-Jones fornece resultados computacionais razoáveis comparados com a informação experimental, sempre que os parâmetros,  $\sigma$  e  $\epsilon$  sejam escolhidos adequadamente.

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

No formalismo do ensemble  $NpT$ , com mudanças no volume, este poten-

cial pode ser escrito como:

$$V_m = 4\epsilon \sum_i \sum_{j>i} \left( \frac{\sigma}{L_m \alpha_{ij}^m} \right)^{12} - 4\epsilon \sum_i \sum_{j>i} \left( \frac{\sigma}{L_m \alpha_{ij}^m} \right)^6 \quad (2.9)$$

com  $r = \alpha L$

Por outro lado, o uso de um potencial misto Lennard-Jones-Coulombico ou '12-6-1', equação 2.10, tem mostrado resultados computacionais que estão de acordo com os experimentais obtidos no estudo de líquidos [2].

$$\Delta E(12 - 6 - 1) = \sum_a \sum_b \left( \frac{q_a q_b e^2}{r_{ab}} + \frac{A_a A_b}{r_{ab}^{12}} - \frac{C_a C_b}{r_{ab}^6} \right) \quad (2.10)$$

esta forma de potencial misto foi a utilizada para os cálculos neste trabalho.

## 2.2.2 Separação do sistema para a análise

Um aspecto primordial na descrição do comportamento dos líquidos em condição de confinamento foi estabelecer a porção do sistema que está confinada, conforme o esquema a seguir 2.1.

Mediante considerações geométricas, divide-se o sistema em três partes: interior do tubo, I, as vizinhanças, V, e o exterior, E. Na primeira sessão, o interior determina-se como função do diâmetro e o comprimento total do tubo; as vizinhanças correspondem a uma porção variável, dependente do raio escolhido para sua limitação; por último o exterior é representado pela porção depois da vizinhança.

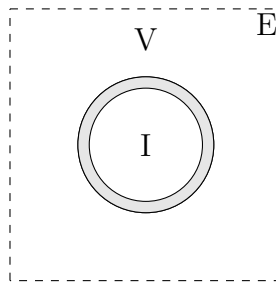


Figura 2.1: Esquema da divisão do espaço em regiões confinadas e não confinadas

O critério geométrico é apresentado a seguir:

- 1) Constroe-se o vetor,  $\mathbf{v}$  ao longo do eixo axial do nanotubo
- 2) Calcula-se a distância  $d$  para a  $k$  – *esima* molécula do líquido
- 3) Calcula-se o produto escalar  $\langle v, d \rangle$
- 4) Calcula-se  $\cos(\theta) = \frac{\langle v, d \rangle}{\|\langle v, d \rangle\|}$  e  $\text{sen}(\theta) = \sqrt{(1.0 - \cos(\theta)^2)}$
- 5) Se  $|d \cos(\theta)| < \frac{\phi}{2}$  e  $|d \text{sen}(\theta)| < \frac{\phi}{2}$  então a molécula está no interior do nanotubo.

Tal procedimento é uma projeção do vetor  $d$  sobre o vetor  $\mathbf{v}$ .

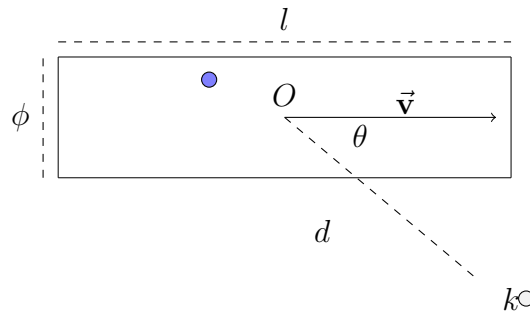


Figura 2.2: Critério geométrico que determina as moléculas dentro ou fora do nanotubo

## 2.3 Líquidos e as funções estruturais

Para a determinação dos efeitos do confinamento sobre as propriedades dos líquidos foram escolhidos, a água e metanol. Além, dos líquidos puros, foi estudada uma mistura equimolar água-metanol, para a investigar a variação na fração molar no interior e no exterior do nanotubo.

Divide-se esta seção na descrição dos modelos utilizados na representação dos líquidos e na apresentação do formalismo para a calcular as funções de estrutura.

### 2.3.1 Água, modelo TIP3P e Metanol

Definidos como funções de potencial intermolecular transferível<sup>3</sup> os potenciais, TIPS, tem mostrado ser apropriados na simulação de líquidos orgânicos e soluções aquosas. Tem sido empregados em cálculos com o método Monte Carlo em ensembles,  $NpT$ , com condições temperatura,  $T = 298K$  e 1 atm de pressão. Mostrando boa correlação com dados termodinâmicos determinados experimentalmente.

Um caso particular de potencial transferível é o modelo de 3 sítios TIP3P, figura 2.3, usado na representação da molécula  $H_2O$ . Este está caracterizado por ter uma carga positiva,  $q_H$ , em cada um dos H e uma,  $q_O = -2q_H$  no átomo de oxigênio.

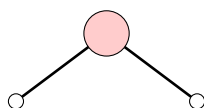


Figura 2.3: Modelo TIP3P, função de potencial intermolecular de três sítios

Na construção do potencial intermolecular misto '12-9-1', os valores de  $\sigma$ ,  $\epsilon$  e  $q$ , empregados nos cálculos estão na tabela 2.3. A função de potencial correspondente à

Tabela 2.3: Parâmetros [2] iniciais para o modelo TIP3P. Cálculo com o programa DIADORIM [1]

Sítio	$\sigma[\text{Å}]$	$\epsilon[\text{kcal/mol}]$	$q$
O	3.15061	0.15210	-0.83400
H	0.00000	0.00000	0.41700
H	0.00000	0.00000	0.41700

molécula do metanol apresenta um total de 6 sítios, figura 2.4 e os valores dos parâmetros usados estão na tabela 2.4

De acordo com [2] a carga,  $q$ , sobre o carbono nos álcoois, é tal que cancela a carga efetiva sobre o grupo hidroxila.

<sup>3</sup>De acordo com Jorgensen [2] Transferível faz referência a versatilidade das funções de potencial construídas para serem usadas em um ampla gama de sistemas, com um mesmo conjunto de parâmetros

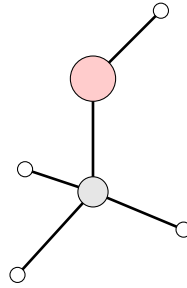


Figura 2.4: Modelo TIPS para o metanol, função de potencial intermolecular de seis sítios

Tabela 2.4: Parâmetros [2] iniciais para o modelo TIPS-MeOH. Cálculo com o programa DIADORIM [1]

Sítio	$\sigma[\text{Å}]$	$\epsilon[\text{kcal/mol}]$	$q$
O	3.07000	0.17000	-0.70000
H	0.00000	0.00000	0.43500
C	3.77500	0.20700	0.26500
H	0.00000	0.00000	0.00000
H	0.00000	0.00000	0.00000
H	0.00000	0.00000	0.00000

### 2.3.2 Função de distribuição radial de pares

Derivado dos dados de espalhamento de raios-x na determinação da estrutura dos sólidos é natural pensar em uma descrição quantitativa da estrutura dos líquidos mediante esta técnica [31].

Para o caso de fluidos monoatômicos simples, tem estabelecido que dita estrutura está caracterizada por um conjunto de funções de distribuição para as posições atômicas,  $g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ , [29, 31], e encontram-se relacionados, com o fator de estrutura de um líquido,  $S(k)$ , mediante a equação

$$S(k) = 1 + \rho \int [g(r_i, r_j) - 1] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

A função,  $g(\mathbf{r})$ , dá a probabilidade de localizar um par de átomos a uma distância,  $\mathbf{r}$ , relativa a probabilidade esperada para uma distribuição completamente aleatória na mesma densidade.

No cálculo computacional destas funções adota-se a forma seguinte,

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.12)$$

Para o cálculo da função,  $g(r)$ , calculam-se as distâncias,  $r_{ij}$  entre pares de partículas de um conjunto de configurações previamente calculadas e as separações resultantes são ordenadas em um histograma. Posteriormente efetua-se uma normalização do mesmo. Convencionalmente, a normalização é realizada com relação a distribuição homogênea de gás ideal,  $n^{id}$ , obtendo-se:

$$g\left(r + \frac{\delta r}{2}\right) = \frac{n(b)}{n^{id}(b)}, \quad n^{id}(b) = \frac{4\pi\rho[(r + \delta r)^3 - r^3]}{3} \quad (2.13)$$

Dadas as condições de confinamento, empregou-se neste trabalho para a normalização do histograma um elemento diferencial de cilindro e para o caso da distribuição de moléculas no exterior do nanotubo, utilizou-se um diferencial de cilindro concêntrico ou anel, conforme o esquema a seguir:

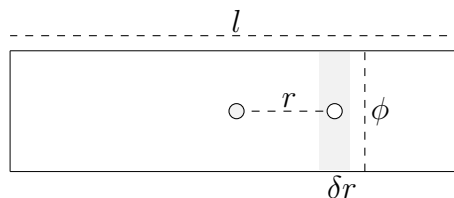


Figura 2.5: Cálculo do elemento cilíndrico para a normalização da função  $g(r)$

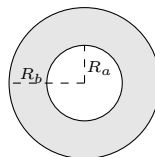


Figura 2.6: Cálculo do elemento de anel para a normalização da função  $g(r)$  no exterior do nanotubo

$$n^{ci}(b) = \pi\rho \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 [(r + \delta r) - r], \quad \rho = \frac{par}{l\left(\frac{\phi}{2}\right)^2} \quad (2.14)$$

$$n^{an}(b) = \pi\rho (R_b^2 - R_a^2) [(r + \delta r) - r], \quad \rho = \frac{par}{l(R_b^2 - R_a^2)} \quad (2.15)$$

As funções  $g_{OO}, g_{OH}, g_{HH}$  são as comumente usadas no estudo da água líquida. De acordo com Mark e Nilsson [3], estas funções de correlação de pares, foram determinados por Sper et al. Mediante dados de difração de neutrons e que os dados obtidos apresentam boas correlações exceto para o primeiro pico O-H, com 14% de discrepância comparado com trabalhos prévios.

O modelo TIP3P para a água caracteriza-se por apresentar uma função de distribuição radial para o par O-O,  $g_{oo}$ , onde a posição do primeiro pico é consistente com o obtido experimentalmente, tabela 2.5. Mas, a distâncias maiores não apresenta estrutura.

Tabela 2.5: Função de distribuição de pares para o modelo TIP3P [3], primeiro máximo

Tipo	$g_{OO}[\text{Å}]$	$g_{OH}[\text{Å}]$
TIP3P	2.77	1.83
Exp.	2.88	1.85



# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1 Espaço de confinamento. Nanotubos

Com o conjunto de valores para as cargas CHELPG do cálculo ab initio tem-se em princípio que cada um dos átomos constituintes do nanotubo representa uma partícula distinta. Na tabela 3.1 alguns valores são apresentados. É importante notar que as diferenças estão nas cargas, visto que os parâmetros  $\sigma$  e  $\epsilon$  são constantes tanto para os carbonos quanto para os hidrogênios.

Tabela 3.1: Esquema do arquivo de parâmetros usados no cálculo Monte Monte Carlo com o programa DIADORIM [1]

Id	Simbolo	$\sigma[\text{Å}]$	$\epsilon[\text{kcal/mol}]$	$q$
1	X	0.00000	0.00000	0.00000
2	H	2.42000	0.03000	0.17839
3	C	3.55000	0.07000	-0.20087
4	C	3.55000	0.07000	-0.20541
...				
282	C	3.55000	0.07000	-0.20365
283	H	2.42000	0.03000	0.17907
...				

A seguir os resultados obtidos para as cargas sobre os nanotubo SWNT tipo Armchair, figura 3.1, empregado como espaço de confinamento. As configurações resultantes, representadas em diâmetro,  $\phi$ , e comprimento,  $l$ , foram obtidas mediante cálculo de otimização de geometria no método HF, com função base de 3 gaussinas, 3-21G.

O valor,  $\Delta\bar{q}$ , representa a valor médio das cargas, para cortes transversais do nanotubo, figura 3.2, ou seja, ao longo do eixo axial do mesmo. Os valores no eixo  $x$  representam as posições atômicas em relação ao centro do nanotubo, com coordenadas

Tabela 3.2: Nanotubos, SWNT, Armchair. Valores para o diâmetro,  $\phi$ , número de átomos de C e H e comprimento,  $l$

Tipo	$\sim \phi[\text{Å}]$	$N_C$	$N_H$	$\sim l[\text{Å}]$
(5,5)	6.93	150	20	17.1
(6,6)	8.28	180	24	17.1
(7,7)	9.73	210	28	17.1
(8,8)	11.1	240	32	17.1
(9,9)	12.5	270	36	17.1

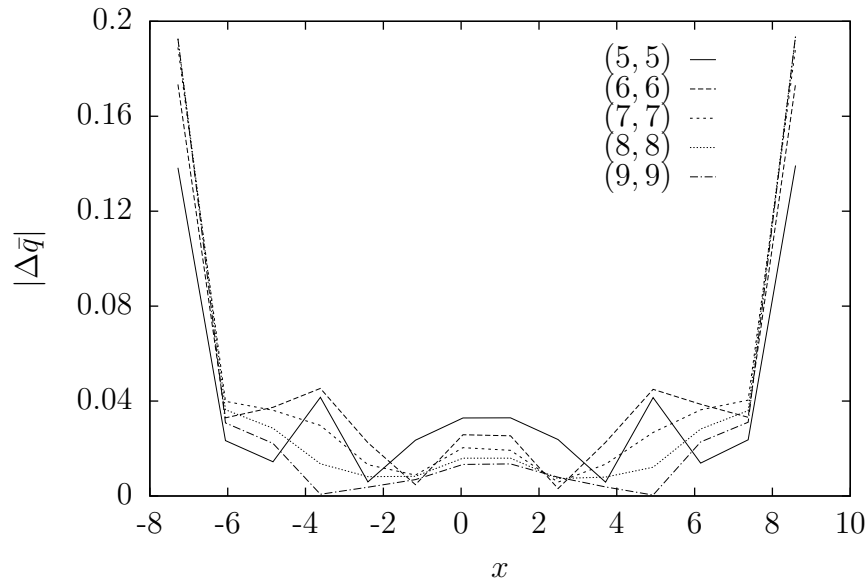


Figura 3.1: Variação do  $|\Delta\bar{q}|$  como função do diâmetro e ao longo do eixo axial dos nanotubos, SWNT

(0,0,0) No gráfico 3.1 mostra-se que, com o aumento do diâmetro do nanotubo e com

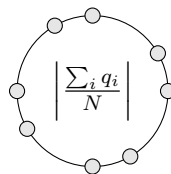


Figura 3.2: Cálculo da média das cargas, na seção transversal do nanotubo

comprimento fixo, a diferença entre as cargas dos carbonos da borda e os internos é aumentada. De igual forma, também observa-se que para diâmetros menores as cargas na parte central do tubo apresentam maior dispersão. Para raios menores, a diferença entre as cargas de carbonos da borda aumenta. A figura 3.3 mostra as variações na carga para um dos respectivos cortes transversais para o nanotubo (9,9). Observa-se para um mesmo corte, flutuações na carga e em alguns casos, com mudança no sinal da mesma. Este resultado pode ser atribuído ao fato que o modelo de cargas CHELPG

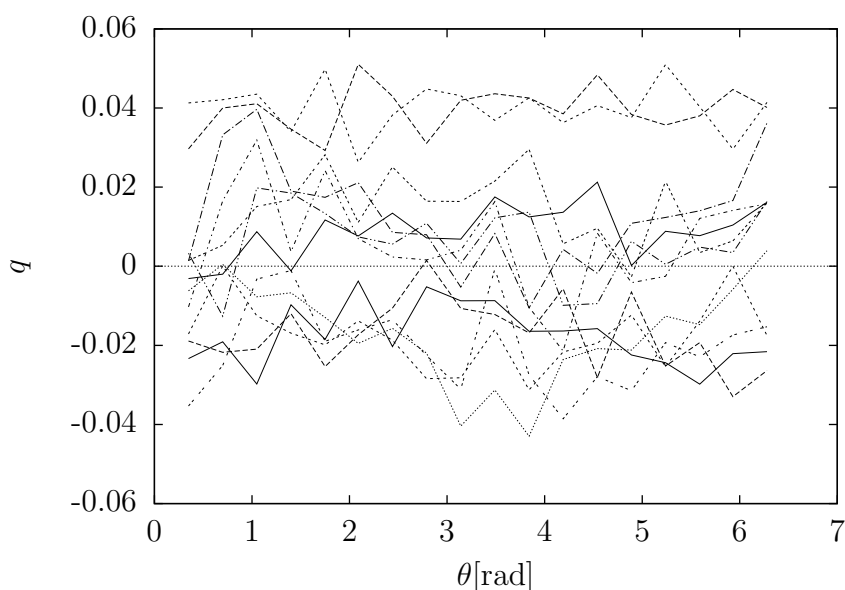


Figura 3.3: Variação do  $q$  ao longo do perímetro do nanotubo, (9,9)

é fortemente dependente da configuração geométrica, da escolha da grade utilizada no cálculo e do raio de exclusão para cada átomo. Os valores das cargas correspondentes às seções das bordas foram omitidas neste gráfico a fim de mostrar detalhes para os carbonos internos. A linha  $f(\theta) = 0$  é utilizada como uma guia.

## 3.2 Líquidos

Nesta seção apresenta-se os resultados obtidos no estudo das propriedades estruturais da água, metanol e uma mistura equimolar entre estes líquidos, enfatizando funções de correlação de pares.

### 3.2.1 Água

O primeiro aspecto obtido da divisão do espaço entre regiões confinada e não confinada, está relacionado com a **ocupação** do interior do nanotubo pelas moléculas do líquido, figura 3.4. Esta faz referência ao número de moléculas contabilizadas no interior do tubo, obtido como uma média sobre um conjunto de configurações salvas ao longo da simulação. Com isto, pode-se inferir sobre a densidade do líquido no

interior do nanotubo.

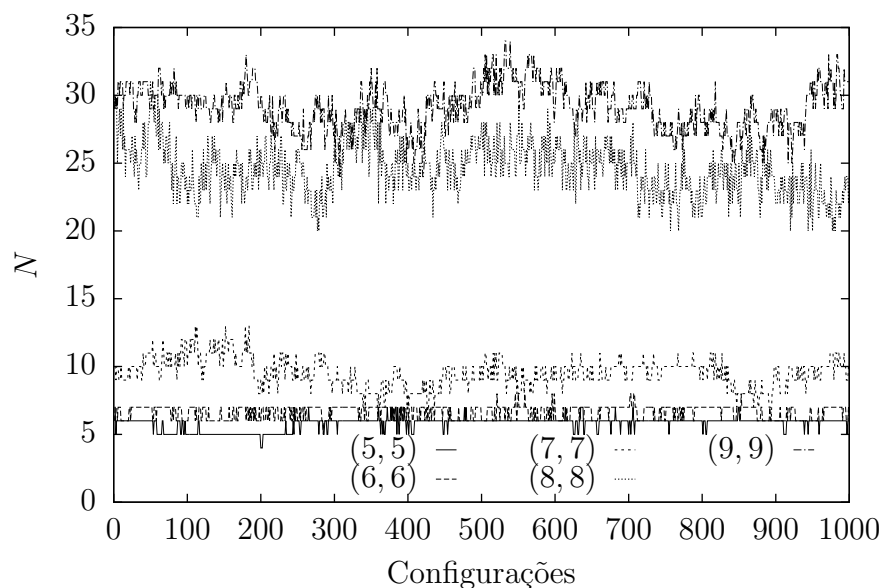


Figura 3.4: Número de moléculas de água no interior do nanotubo

Neste gráfico mostra-se a variação do número de moléculas de água no interior do nanotubo em função do diâmetro do mesmo. Note-se que estes valores se distribuem em dois grupos diferenciados, aqueles compostos para os nanotubos (5,5) a (7,7) com média no número de moléculas menor que 10. O segundo grupo é formado para os nanotubos (8,8) e (9,9) com média no número de moléculas entre 25 e 30.

É importante anotar que na notação de Hamada, os nanotubos escolhidos apresentam variação consecutiva no diâmetro, como representados pelo seu índice,  $(m, m)$ .

Com a análise da função de distribuição radial de pares dos líquidos como dependentes da magnitude da cavidade, encontra-se que a diâmetros menores o confinamento impõe organização de estrutura, o que pode ser observado na figura 3.5, que corresponde a nanotubo com diâmetro aproximado de  $6.4\text{\AA}$ .

Observa-se que devido à disposição linear das moléculas de água, a função  $g_{OO}(r)$  obtida é semelhante a esperada para um sólido cristalino. No intervalo do raio de corte empregado,  $10\text{\AA}$ , apresenta-se a formação de picos bem definidos e equiespaçados, ver tabela 3.3. Esta configuração pode ser avaliada mediante a análise da distribuição

de ângulos entre os centros de massa de um par de moléculas escolhidas e o centro do nanotubo, com coordenadas  $(0, 0, 0)$ , figura 3.6.

Para o nanotubo menor,  $(5, 5)$ , observa-se definição na posição para os picos a  $0^\circ$  e próximo as  $180^\circ$ , mas para diâmetros maiores observa-se bandas largas. A altura dos picos, é devida a efeitos da normalização, e não são relevantes para a análise.

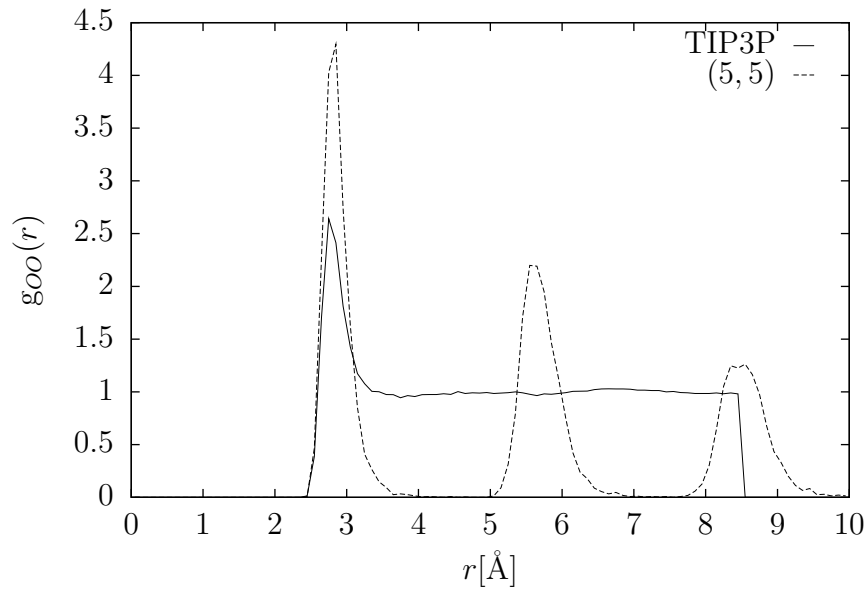


Figura 3.5: Distribuição radial no interior do nanotubo  $(5, 5)$

Tabela 3.3: Posição dos picos no  $g_{oo}(r)$  para a água, no interior do nanotubo  $(5, 5)$

Tipo	Primeiro	Segundo	Terceiro
$g_{oo}$	2.85	5.55	8.55

Uma característica importante a notar é o efeito do confinamento sobre a formação de estrutura no líquido: observa-se na correlação O-O sucessão de picos bem nítidos, inexistentes no modelo TIP3P para a água líquida. É importante ressaltar que a altura dos picos depende da normalização adotada para calcular a distribuição radial de pares. Portanto, para gráficos distintos é relevante comparar a posição dos picos, mas não as amplitudes dos mesmos.

Aumentando o diâmetro do nanotubo a definição dos picos na função de distribuição radial para a água apresenta mudanças no formato dos picos: i) picos bem

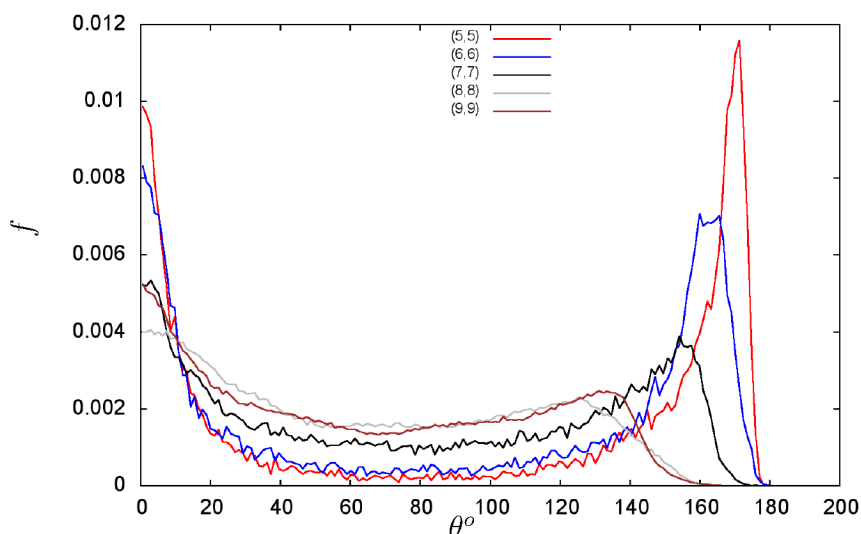


Figura 3.6: Distribuição de ângulos (Ox-0-Ox) no interior do nanotubo (5, 5)

definidos para nanotubos de diâmetro menor; ii) bandas largas com menor definição à medida que aumenta o diâmetro. Logo, com o crescimento do diâmetro, converge-se para o formato observado para a água pura 3.7. O comportamento geral discutido acima foi também observado para a distribuição dos pares O-H e H-H, figura 3.8.

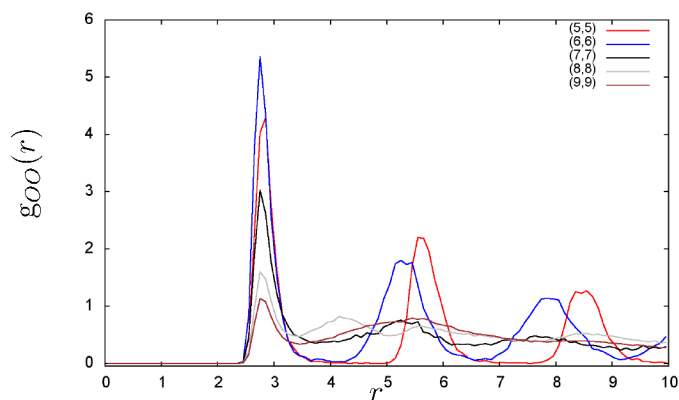


Figura 3.7: Variação no comportamento da  $g_{OO}(r)$  com o diâmetro do nanotubo

### 3.2.2 Metanol

Seguindo a mesma metodologia, encontrou-se que para o metanol líquido a ocupância do nanotubo foi nula para o diâmetro menor, (5,5). No gráfico 3.9, apresenta-se a variação no número de ocupância para cavidades com diâmetros 8.3 e 12.5 Å respectivamente. No primeiro caso, encontra-se uma população média de três

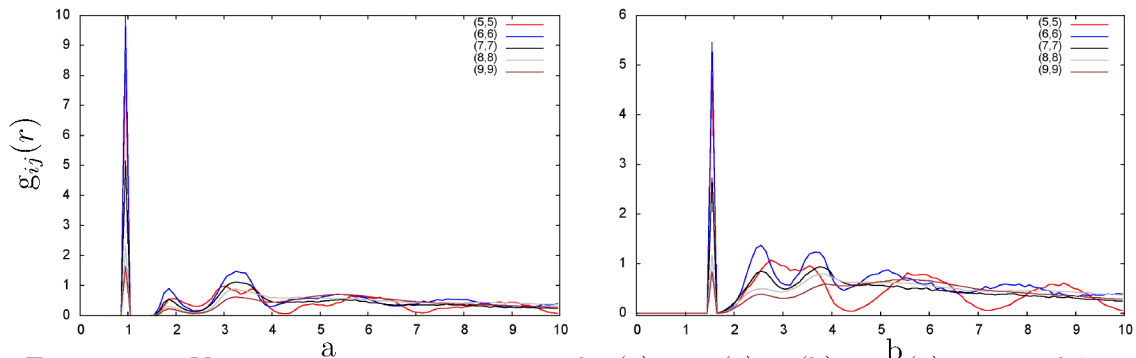


Figura 3.8: Variação no comportamento da (a)  $g_{OH}(r)$  e (b)  $g_{HH}(r)$  com o diâmetro do nanotubo

moléculas por configuração e no segundo o número médio de moléculas é próximo a 11. Nestes casos tem distorção da estrutura da função de correlação 3.10. A ocupancia, para o nanotubo (9,9) no início, pode estar relacionada com o processo de alcançar a condição de equilíbrio.

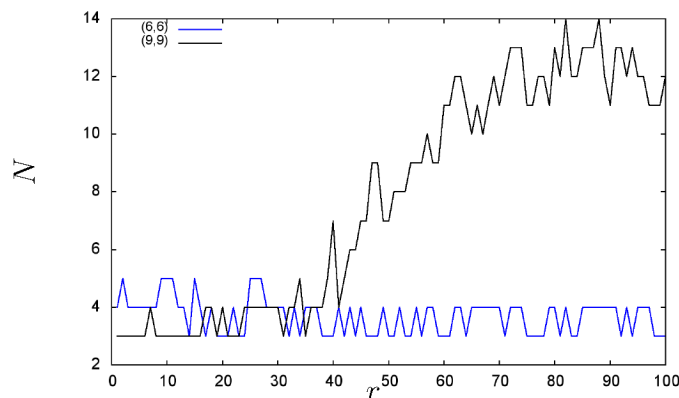


Figura 3.9: Número de moléculas de metanol no interior dos nanotubos: (6,6) e (9,9)

No grafico 3.11, correspondente as funções  $g_{OH}(r)$  e  $g_{HH}(r)$  observa-se igualmente a distorção da estrutura, nas posições em longas distâncias.

### 3.2.3 Mistura Metanol-Água

Para uma mistura equimolar composta por 2000 moléculas de metanol e 2000 moléculas de água, encontrou-se que em condição de confinamento a ocupação de moléculas de metanol é maior que as da água, e que para um número elevado de configurações a ocupação da água é nula, figura 3.12 . Uma interpretação possível

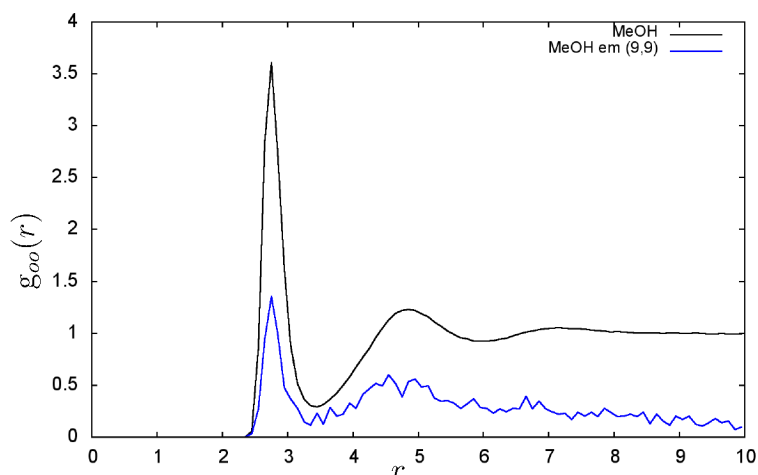


Figura 3.10:  $g_{oo}(r)$  para o metanol no interior do nanotubo (9,9)

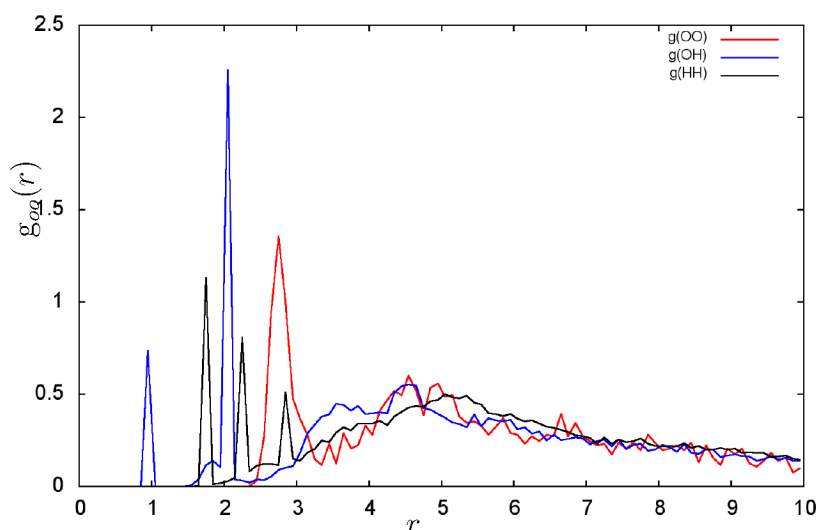


Figura 3.11:  $g_{ji}(r)$  do MeOH no interior do nanotubo: (9,9)

para este resultado, está na natureza hidrofóbica do nanotubo. Isto é, apresenta-se competição entre as interações água-cavidade e metanol-cavidade.

Na figura 3.13, apresenta-se as  $g_{omoa}(r)$  como um função do diâmetros dos nanotubos: (7, 7), (8, 8) e (9, 9). Nestas só a posição dos primeiros picos está bem definida. As bandas largas posteriores apresentam distorção na presença do nanotubo.

Finalmente, a figura 3.14, mostra a variação na fração molar de metanol nas condições a seguir: 1) No interior do nanotubo, isto é, posição zero desde o nanotubo. 2) Valores da fração molar como função da distância ao nanotubo: 10Å-40Å, este último valor faz referência ao comprimento médio da caixa de solvente.



Observa-se que para maiores distâncias a fração molar do metanol converge a 0.5, isto é, à uma composição equimolar com a água

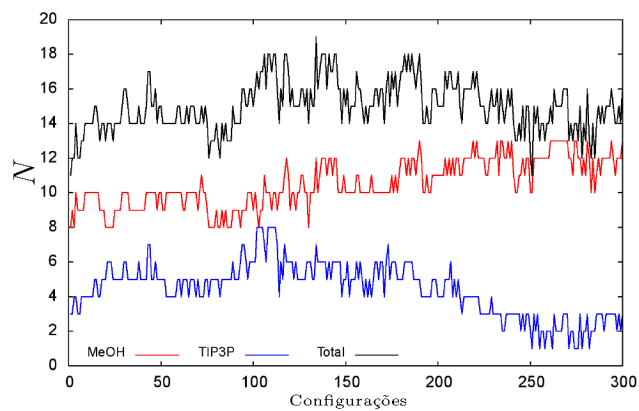


Figura 3.12: Número de moléculas de metanol e água no interior do nanotubo

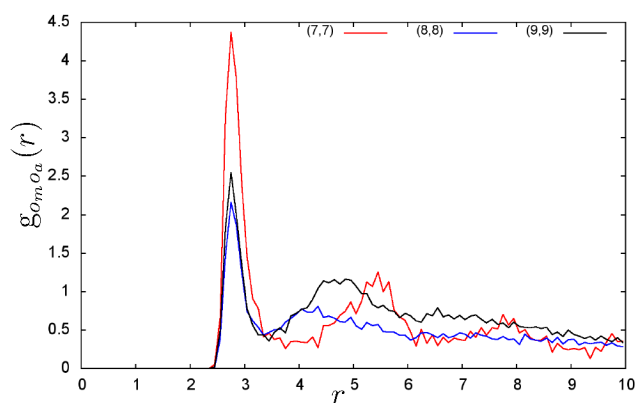


Figura 3.13:  $g_{O_m O_a}(r)$  para a mistura metanol-água como função do diâmetro do nanotubo

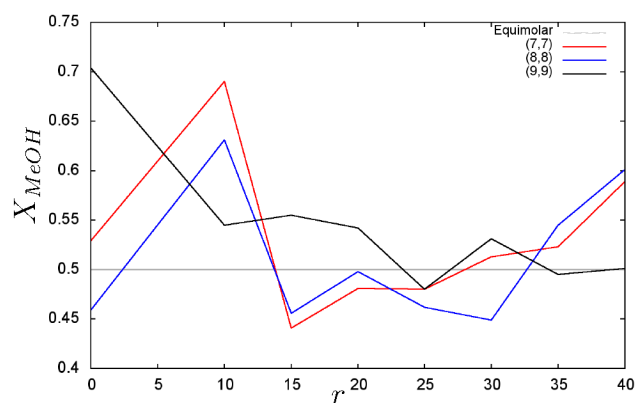


Figura 3.14: Fração molar do MeOH como função do diâmetro e a distância ao nanotubo

### 3.2.4 Cálculos com dinâmica molecular clássica para outros líquidos

Esta sessão faz referência a alguns resultados obtidos com cálculos de dinâmica molecular, no ensemble  $NpT$ , para dois líquidos: Etanol e um fluido de Lennard-Jones, representando o benzeno.

Através de uma análise similar a empregada nos casos anteriores, encontra-se que em condição de confinamento as características das funções de correlação são alteradas 3.15, 3.16. Isto é, as bandas largas são distorcidas pela presença do nanotubo.

Uma condição característica encontrada no caso do etanol, é a disposição alternante das moléculas no interior do nanotubo, Anexo 4.1.

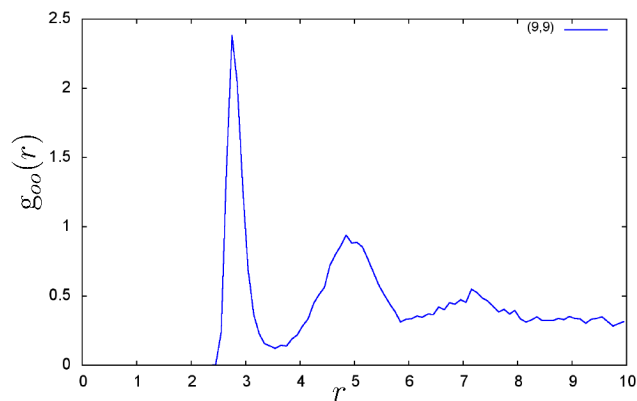


Figura 3.15:  $g_{oo}(r)$  para o etanol no interior do nanotubo (9,9)

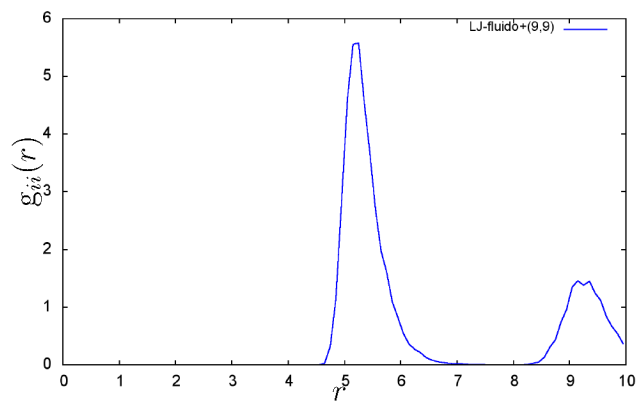


Figura 3.16:  $g_{ii}(r)$  para um fluido de Lennard-Jones

# Capítulo 4

## Discussão e Conclusões

Alguns aspectos sobre os que pode-se concluir com o desenvolvimento deste trabalho, apresentam-se a seguir.

Na descrição de uma condição de confinamento é preciso definir de maneira apropriada a natureza da mesma. No caso dos nanotubos de carbono, elementos tais como disposição espacial e distribuição de cargas são características importantes, uma vez que destas dependem as interações que podem apresentar-se.

Cabe resaltar, de acordo com o estudo de Alexiadis et al. [7], que na maioria dos casos, os parâmetros utilizados na descrição de nanotubos como espaços de confinamento, consideram que os carbonos são iguais, isto é encontram-se representadas pelo mesmo conjunto, ( $\sigma$ ,  $\epsilon$  e  $q = 0$ ). Neste estudo, cada um dos elementos do nanotubo foram representados como partículas diferentes em relação com sua carga parcial, calculada pelo modelo CHELPG [20].

Associado, ao modelo CHELPG, dependente de fatores como a geometria ou aos parâmetros para o cálculo, encontrou-se distorções na distribuição das cargas parciais, em relação à condição hipotética de simetria que apresentam os nanotubos de carbono, SWNT, Armchair. Do que deriva-se que cada átomo no nanotubo é considerado como uma partícula diferente.

Em condição de confinamento, o conteúdo populacional empregado para a análise das propriedades dos líquidos é diferente, em magnitude, do aquele usado em nível macroscópico. Isto significa, que dada a quantidade de partículas ou moléculas contabilizadas em um espaço reduzido, requer-se um aumento adicional no número de configurações do sistema, para obter uma descrição apropriada do mesmo, com relação

ao nível macro.

Os comportamentos nas funções de correlação estrutural dos líquidos, encontram-se afetados pela condição de confinamento, e podem ser observados desde alterações na formação ou distorção de picos ou bandas na função. No caso de geometrias menores, a formação de estruturas definidas é apresentada. Como por exemplo a água no interior do nanotubo (5, 5). Nesta, um padrão de correlação similar ao de um sólido cristalino foi encontrado.

Com o aumento no volume do espaço de confinamento, as funções de correlação calculadas para os líquidos convergem para aquelas quando os fluidos são estudados em nível macroscópico. Isto foi observado na distorção de bandas na estrutura, com o aumento no diâmetro dos nanotubos.

A distribuição no conteúdo da mistura binária metanol-água apresentou dependência da proximidade do nanotubo. A longas distâncias do mesmo, a composição tende a ser equimolar. Observação, que pode ser interpretada como uma competição entre as interações apresentadas, dada a natureza hidrofóbica do nanotubo de carbono.

Algumas implementações computacionais foram realizadas com o objetivo de definir o sistema em condição de confinamento. Estas incluem algumas considerações geométricas, que permitem a separação do líquido em regiões diferentes. Assim como também, foi implementadas algumas modificações no cálculo das funções de correlação, relacionadas com o método de normalização.

Derivado deste estudo, alguns aspectos de discussão que podem ser propostos são os seguintes:

- 1) O modelo de potencial de interação empregado é apropriado na descrição do fenômeno de confinamento?
- 2) Quais são os efeitos que a descrição do espaço de confinamento transfere ao sistema confinado? Isto é, o interior dos nanotubos, está bem descrito?

## Referências Bibliográficas

- [1] FREITAS, L. C. G. “*Programa Diadorim*”, 1992. Desenvolvido em linguagem FORTRAN.
- [2] JORGENSEN, W. L. “*Transferable Intermolecular Potencial Functions for Water, Alcohols, and Ehters. Application to Liquid Water*”. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 335–340, May 1981.
- [3] MARK, P. & NILSSON, L. “*Structure and Dynamics of the TIP3P, SCP and SCP/E Water Models at 298 k*”. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9954–9960, 1924.
- [4] FAWCETT, W. R. “*Liquids, Solutions and Interfaces: From Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopy Details*”. Oxford: Oxford University Press, 2004.
- [5] MANDL, F. “*Statistical Physics*”. Great Britain: Jonh Wiley and Sons Ltd, 1981.
- [6] THOMPSON, P. A. “*NATO Advanced Research Workshop on Computations for the Nano-Scale*”. Aspet: Kluwer Academic, 1993.
- [7] ALEXIADIS, A. & KASSINOS, S. “*Molecular Simulation of Water in Carbon Nanotubes*”. *Chem. Rev.*, **108**, 5014–5034, June 2008.
- [8] GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R. & SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M. “*Phase Separation in Confined System*”. *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1573–1659, April 1999.
- [9] YANG, L. & GARDE, S. J. “*Modeling the selective partitioning of cations into negatively charged nanopores in water*”. *J. Chem. Phys.*, **126**, 084706(8pp), October 2007.
- [10] KARN, B.; MASCIANGIOLI, T.; ZHANG, W.-X.; COLVIN, V. & ALIVISATOS, P. “*acs symposium*”, 2004.

- [11] PATHRIA, R. K. “*Statistical Mechanics*”. 2nd. ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 1996.
- [12] IIJIMA, S. & ICHIHASJI, T. “*Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter*”. *Nature*, London, **163**, 603, June 1993.
- [13] ARORA, G.; WAGNER, N. J. & SANDLER, S. I. “*Adsorption and Diffusion of Molecular Nitrogen in Single Wall Carbon Nanotubes*”. *Langmuir*, Washington, **20**, 6268–6277, April 2004.
- [14] AJAYAN, P. M.; CHARLIES, J.-C. & RINZLER, A. G. “*Carbon Nanotube: From macromolecules to nanotechnology*”. *PNAS*, **95**, 14199–14200, June 1999.
- [15] GAUCHER, H.; GRILLET, Y.; BEGUIN, F.; BONNAMY, S. & PELLENQ, R. J. M. “*Fundamentals of Absorption*. Paris: Ed. F. Meunier, 1998.
- [16] HUMMER, G.; RASAIHAH, J. C. & NOWORYTA, J. P. “*Water Conduction Through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube*”. *Nature*, London, **414**, 188–190, November 2001.
- [17] MANN, D. J. & HALLS, M. D. “*Water Alignment and Proton Conduction inside Carbon Nanotubes*”. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 195503, May 2003.
- [18] NESSE, F.; WENNMOHS, U. B.; GANIOUCHINE, D. & PETRENKO, T. “*Orca: A Ab Initio, DFT and Semiempirical SCF-MO package*”. MPI for Bioinorganic Chemistry–Impressum., 2010. Disponivel em [<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>].
- [19] MIRFAKHRAI, T.; KRISNHA-PRASAD, R.; NOJEH, A. & MADDEN, J. D. W. “*Electromechanical Actuation of Single-Walled Carbon Nanotubes: an Ab Initio Study*”. *Nanotechnology*, **19**, 315706(8pp), May 2008.
- [20] BRENNEMAN, C. M. & WIBERG, K. B. “*Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis*”. *J. Comp. Chem.*, **11**, 361–373, 1990.

- [21] CHIRLIAN, L. E. & FRANCL, M. M. “*Atomic Charges derived from Electrostatic Potentials: A Detailed Study*”. *J. Comp. Chem.*, **8**, 894–905, 1987.
- [22] DAMM, W.; DAMM, A.; TIRADO-RIVES, J. & JORGENSEN, W. L. “*OPLS all-atom force field for carbohydrates*”. *J. Comp. Chem.*, **18**, 955–970, 1997.
- [23] JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S. & MAXWELL, J. “*Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*”. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225–11236, 1996.
- [24] HANSEN, J.-P. & MCDONALD, I. R. “*Theory of Simple Liquids*”. Netherlands: Academic Press, 2006.
- [25] MCDONALD, I. R. “*NpT-ensemble Monte Carlo Calculations for Binary Liquids Mixture*”. *Molecular Physics*, **23**, 41–58, November 1972.
- [26] ROSS, S. M. “*Simulation*”. 2nd. ed., Statistical Modeling and Decision Science. California: Harcourt Academic Press, 1996.
- [27] MACKEOW, P. K. & NEWMAN, D. J. “*Computational Techniques in Physics*”. Bristol: Adam Hilger, 1987.
- [28] PUGACHEV, V. S. “*Introducción a la teoría de probabilidades*”. Moscú: Editorial MIR, 1973.
- [29] ALLEN, M. P. & TIDESLEY, D. J. “*Computer Simulation of Liquids*”. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [30] JONES, J. E. “*On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas*”. *Pro. Roy. Soc. Lon. Series A*, **106**, 463–477, 1924.
- [31] MARCH, N. H. & TOSI, M. P. “*Atomic Dynamics in Liquids*”. New York: Dove Publications, 1991.

# Anexo

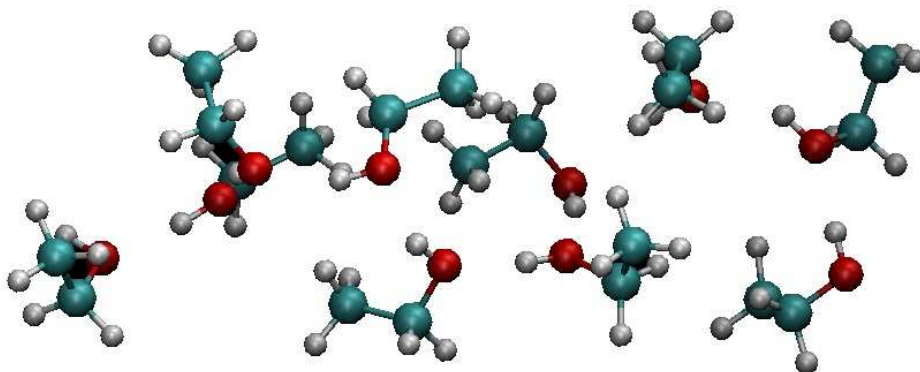


Figura 4.1: Esquema do etanol líquido no interior do nanotubo (9,9)