

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação de Mestrado

**Estudo do Comportamento de Fase do Modelo
Primitivo Restrito para Eletrólitos Simples
Confinados num Meio Poroso**

Leonardo Pinheiro

Pelotas, 2013

Leonardo Pinheiro

**Estudo do Comportamento de Fase do Modelo
Primitivo Restrito para Eletrólitos Simples
Confinados num Meio Poroso †**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Diehl

Pelotas, 2013

†Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Dedico esse trabalho a Victor Pinheiro e Osvaldo Pereira da Silva, dois homens que foram de importância fundamental na minha formação ética e moral, além de exemplos de dignidade.

Agradecimentos

- À minha família, em especial minha avó, minha mãe, meu padrasto, meus dindos, irmãos e primos, que me estimularam sempre.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Diehl pelo apoio, incentivo e paciência nessa jornada desde a oportunidade inicial de trabalho na área, quando eu ainda estava no curso graduação.
- Aos amigos de infância e de música, em especial, Ederson, Denis, Filipe, Maurício e Gil pelas rodas de violão sempre que volto para a minha terra natal.
- Aos amigos da física, do futebol e do bar, em especial, Bruno, Mauricio, Fábio, Elias, Rován, Anderson, Maurício, Tiago e Yuri, pelos momentos de apoio, estudos e descontração.
- Aos demais amigos e colegas presentes nesta caminhada.
- Ao meu violão e às minhas gaitas de boca, que me acompanham nos momentos de relaxamento.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

O estudo do comportamento de sistemas iônicos confinados tem despertado muito interesse nos últimos anos, principalmente devido a sua gama de aplicações. O confinamento desses sistemas em meios com porosidade controlada tem grande importância, já que podem ser utilizados em vários ramos tecnológicos como, por exemplo, dispositivos biomédicos e tecnologias de sensores e computação. O estudo para sistemas dominados por interações de curto alcance tem sido muito explorado, com a análise de fluidos do tipo Lennard-Jones encerrados numa estrutura porosa. O comportamento de fase nesses sistemas mostra-se fortemente afetado pelo confinamento, podendo apresentar mudanças consideráveis em valores críticos e, inclusive, o surgimento de novas transições de fase do tipo fluido-fluido, em geral não verificadas para tais fluidos fora do confinamento. Por outro lado, o estudo de fluidos carregados, como eletrólitos confinados num meio poroso, está longe de ser completo e uma boa descrição e compreensão termodinâmica ainda está para ser construída. Neste trabalho, realizamos simulações Monte Carlo no ensemble grande canônico para o estudo de um eletrólito simples e confinado num meio poroso. As técnicas de repesagem de histogramas e de escala de campo de mistura foram utilizadas para a obtenção dos diagramas de fase e dos parâmetros críticos do modelo primitivo restrito (RPM) para o fluido iônico, como função da porosidade da matriz dentro da qual o eletrólito é inserido. Nosso interesse principal é a obtenção do comportamento da coexistência do modelo RPM a medida que a porosidade é modificada, desde o limite de *bulk* (sem a matriz porosa) até o limite a matriz porosa é muito densa. Nossos resultados indicam que a temperatura e densidade críticas são reduzidas em função do confinamento, em especial no valor da temperatura crítica. A classe de universalidade para este ponto crítico gás-líquido foi encontrada como do tipo Ising em 3 dimensões. Da mesma forma como no caso de fluidos não carregados e dominados por potenciais de curto alcance em meios porosos, na região de baixos valores de porosidade encontramos uma segunda separação de fase fluido-fluido, sem análogo para um gás de Coulomb em condições de *bulk*.

Palavras-chave: Gás de Coulomb, modelo primitivo restrito, meio poroso, simulação Monte Carlo.

Abstract

The study of thermodynamic properties of complex fluids confined in a porous media is a problem of fundamental importance in many scientific fields. New nanomaterials with large applications in biomedical devices, sensor and computing technologies are examples where the experimental setup was able to build new materials with controlled porosity. From a theoretical and computational point of view, most of the studies related to the equilibrium properties in this field have used short-range forces as the driven interactions, such as Lennard-Jones particles. The phase diagrams that have emerged from these studies present a very rich behavior, with new fluid-fluid separations and critical points, not observed in bulk conditions. In contrast, the study of charged systems, such as simple electrolytes under confinement in a porous media, is far from complete and no completely reliable approach has emerged yet. In this work Monte Carlo simulations in the grand-canonical ensemble have been performed to study the phase behavior of simple electrolyte confined in a porous media. Multihistogram reweighting and mixed-field finite-size scaling methods were used to obtain the phase diagrams and critical parameters of the restricted primitive model (RPM) of ionic fluids as a function of the porosity of the matrix inside which the electrolyte is immersed. We are particularly interested in obtaining the behavior of the RPM phase envelope when the porosity is modified, starting from the bulk (no porous matrix) to the limit where the matrix particles are very dense. Our results show that the critical temperature and density decrease with decreasing matrix porosity due to the confinement, specially the temperature. This gas-liquid critical point belongs to the 3 dimensional Ising universality class. We also find a second fluid-fluid phase separation in the low porosity limit, which is not found for the Coulomb gas in bulk conditions, only for the uncharged Lennard-Jones fluids confined in a porous media.

Keywords: Coulomb gas, restricted primitive model, porous media, Monte Carlo simulation.

Sumário

1	Introdução	1
2	Técnicas de Simulação para Sistemas Iônicos	6
2.1	O Modelo Primitivo Restrito para Um Eletrólito	6
2.2	Cálculo da Energia Eletrostática	7
2.2.1	O Método da Soma de Infinitas réplicas	8
2.2.2	O Método das Somas de Ewald	8
2.2.3	O Método das Somas de Ewald num espaço de Simulação Discretizado	11
2.3	Simulação Monte Carlo no Ensemble Grande Canônico	15
2.3.1	O método da amostragem aleatória	16
2.3.2	Método da amostragem DBS ou da menor distância	17
2.3.2.1	Amostragem DBS no contínuo	18
2.3.2.2	Amostragem DBS na rede	19
3	Técnicas para o estudo de separação de fases	21
3.1	Simulação no ensemble de Gibbs	21
3.2	Equilíbrio de fases no ensemble grande canônico	22
3.2.1	A histerese como um indicador de uma transição de fase	23
3.3	A técnica de histogramas	24
3.3.1	A técnica de repesagem de histogramas	28
3.3.2	A coexistência de fases vista através da técnica de histogramas	30
3.4	Determinação e caracterização do ponto crítico	32
4	Fluido iônico num meio poroso	35
4.1	A estrutura porosa	35
4.2	Comportamento de fase para altas porosidades	36
4.2.1	Porosidade $P = 0.99$	37
4.2.2	Porosidade $P = 0.98$	42
4.2.3	Porosidade $P = 0.97$	46
4.3	Comportamento de fase para baixas porosidades	51
4.4	Coexistência de fases para diferentes valores de porosidade	59
5	Conclusões	61

A Somas de Ewald	63
A.1 Soma no Espaço Recíproco ou de Fourier	63
A.2 Correção de Auto-interação	68
A.3 Soma no Espaço Real	69

Lista de Figuras

1.1	Matrizes porosa sem (esquerda) e com (direita) ordenamento, onde as esferas maiores representam as partículas da matriz confinante.....	2
1.2	Curva de coexistência para um fluido Lennard-Jones confinado numa matriz porosa. A coexistência gás-líquido	2
1.3	Diagrama de fase global do modelo RPM no plano $T^* - \rho^*$	3
2.1	Representação em duas dimensões da caixa de simulação principal.....	7
2.2	Construção da soma esférica com dois pares de íons presentes na caixa principal de simulação.....	9
2.3	Esquematização do sistema com relação à distribuição de cargas nos diferentes espaços das somas das equações (2.8).....	10
2.4	Representação em duas dimensões da caixa cúbica de simulação discretizada, mostrando.....	12
2.5	Representação em duas dimensões do espaço de simulação discretizado para vários valores de $\zeta = \sigma/a$	13
2.6	Diagrama de fase para um fluido de Lennard-Jones simulado em espaço discretizado.....	13
2.7	Comportamento de fase para os modelos com $\zeta = 1$ e $\zeta = 2$	14
2.8	Comportamento de fase para modelos com $\zeta = 3, 4$ e 5	15
3.1	Isotermas supercríticas $T > T_c$ e $T \gtrsim T_c$ do modelo RPM para um gás de Coulomb em condições de <i>bulk</i>	22
3.2	Isotermas supercríticas e subcrítica $T^* = 0.045$ do modelo RPM para um gás de Coulomb em condições de <i>bulk</i>	23
3.3	Ampliação da isoterma subcrítica $T^* = 0.045$ em torno da região que apresenta salto na densidade.....	24
3.4	Frequência com que os microestados são observados com um dado número de partículas N e energia total E com $T^* = 0.08$ e $\mu^* = -1.4$	25
3.5	Frequência com que os microestados são observados com um dado número de partículas N e energia total E com $T_c^* = 0.04958$ e $\mu_c^* = -1.34239$	26
3.6	Probabilidade de ocorrência de N pares de íons para 3 valores de potencial químico do par.....	27
3.7	Função $\ln f(N) - \beta\mu N$ em função de N	28
3.8	Probabilidade de ocorrência de N pares de íons sob condições críticas.....	30
3.9	Probabilidade de ocorrência de N pares de íons sob condições críticas e sub-críticas.....	31

3.10	Comparação entre a distribuição de probabilidade $\rho(x)$ a curva universal para o modelo de Ising em 3 dimensões.....	33
4.1	Representação da caixa de simulação com (a) apenas a matriz porosa (esferas cinzas) e (b) a matriz porosa confinando	36
4.2	Isotermas de adsorção para um fluido iônico confinado para uma porosidade $P = 0.99$. As simulações foram realizadas	37
4.3	Histogramas mostrando a probabilidade $f(\rho^*/(1 - \eta))$ em função da densidade $\rho^*/(1 - \eta)$ de partículas para $L^* = 15$ e $P = 0.99$	38
4.4	Comparação entre a função distribuição de probabilidades $P(x)$, obtidas por simulação para 3 tamanhos L^*	39
4.5	Comportamento da (a) temperatura e (b) densidade críticas com o tamanho linear do sistema, utilizando a relação de escala.....	40
4.6	Função distribuição de pares iônicos para $P = 0.99$	41
4.7	Isotermas de adsorção para um fluido iônico confinado para uma porosidade $P = 0.98$. As simulações foram realizadas.....	42
4.8	Histogramas mostrando a probabilidade $f(\rho^*/(1 - \eta))$ em função da densidade $\rho^*/(1 - \eta)$ de partículas para $L^* = 15$ e $P = 0.98$	43
4.9	Comparação entre a função distribuição de probabilidades $P(x)$, obtidas por simulações para 3 tamanhos L^*	43
4.10	Comportamento da (a) temperatura e (b) densidade críticas com o tamanho linear do sistema, utilizando a relação de escala.....	44
4.11	Função distribuição de pares iônicos para $P = 0.98$	45
4.12	Isotermas de adsorção para um fluido iônico confinado para uma porosidade $P = 0.97$. As simulações foram realizadas	46
4.13	Histogramas mostrando a probabilidade $f(\rho^*/(1 - \eta))$ em função da densidade $\rho^*/(1 - \eta)$ de partículas para $L^* = 15$ e $P = 0.97$	47
4.14	Comparação entre a função distribuição de probabilidades $P(x)$, obtidas por simulações para 3 tamanhos L^*	47
4.15	Comportamento da (a) temperatura e (b) densidade críticas com o tamanho linear do sistema, utilizando a relação de escala.....	49
4.16	Função distribuição de pares iônicos para $P = 0.97$	50
4.17	Curvas de coexistência gás-líquido para a região de altas porosidades.....	51
4.18	Isotermas de adsorção para $P = 0.90$ e $L = 10$. No gráfico inserido é apresentada a isoterma $T^* = 0.034$	52
4.19	Isotermas de adsorção para $P = 0.90$ e $L = 18$	52
4.20	Função distribuição de probabilidades $P(x)$ para uma porosidade $P = 0.90$, obtidas para simulações	53
4.21	Representação microscópica do fluido iônico em condições críticas para uma porosidade de $P = 0.90$	54
4.22	Representação microscópica do fluido iônico em condições críticas para uma porosidade de $P = 0.98$	55
4.23	Função distribuição de pares iônicos (a) cátion-ânion, (b) cátion-cátion e (c) ânion-ânion em condições críticas	56

4.24	Isotermas de adsorção para $P = 0.90$ e $T^* = 0.034$	57
4.25	Função de probabilidade $f(\rho^*/(1 - \eta))$ para uma porosidade $P = 0.90$ e $L^* = 15$, mostrando uma isotermas	58
4.26	Curvas de coexistência para uma porosidade $P = 0.90$. As simulações foram realizadas para $L^* = 15$	59
4.27	Curvas de coexistência gás-líquido para todos os valores de porosidade estudados. As simulações foram realizadas para $L^* = 15$	60

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros críticos para o modelo RPM em condições de <i>bulk</i> , para.....	4
4.1	Valores críticos dos parâmetros de um fluido iônico confinado com $P = 0.99...$	39
4.2	Valores críticos dos parâmetros de um fluido iônico confinado com $P = 0.98...$	44
4.3	Valores críticos dos parâmetros de um fluido iônico confinado com $P = 0.97...$	48

CAPÍTULO 1

Introdução

O estudo das propriedades de fluidos complexos sob confinamento tem se intensificado nos últimos anos, muito em função da nossa crescente capacidade tecnológica de produção de estruturas na escala nanométrica, tais como nanotubos, nanocanais, nanoporos, etc. Nestas estruturas, diversas formas de fluido podem ser confinadas. O que se observa nestes casos é que mesmo líquidos comuns, como a água, têm comportamentos não muito usuais, quando comparados ao comportamento em condições termodinâmicas (também chamadas de condições de *bulk*). Anomalias na densidade e na constante de difusão são alguns dos exemplos de propriedades que no *bulk* estão mais ou menos explicadas, enquanto que sob confinamento muito ainda precisa ser feito para termos uma explicação apropriada. No caso do confinamento de fluidos e misturas em materiais porosos é grande a variedade de aplicações tecnológicas. Por exemplo, materiais porosos são empregados como adsorventes em muitos processos industriais, tais como catálise, separação por adsorção, filtração e purificação [1].

Experimentos com fluidos adsorvidos em materiais altamente porosos, como por exemplo aerogéis de sílica [2], têm mostrado que o diagrama de fases é fortemente afetado pela presença do meio confinante. Nestes, a abordagem computacional tem sido a ferramenta de análise preferida, dada a facilidade com que geometrias porosas altamente complexas podem ser produzidas. Além disto, do ponto de vista experimental e teórico, diversas dificuldades de tratamento se apresentam. Experimentalmente, por exemplo, é difícil produzir e caracterizar completamente o meio poroso. Dispersividades na geometria e tamanho dos poros, onde o fluido será confinado, são encontradas, o que introduz complicações na classificação e reprodutibilidade experimental do meio poroso. Ainda assim, alguns candidatos preferenciais têm sido explorados, como é o caso dos aerogéis de sílica.

Do ponto de vista computacional, o modelo preferido de fluido que tem sido explorado nestes casos é dominado por interações de curto alcance, do tipo Lennard-Jones e potenciais de poço quadrado, confinados num meio poroso (ou matriz porosa) formado por esferas fixas [3, 4, 5, 6, 7, 8], como mostrado na Figura 1.1. Independentemente da matriz porosa ter uma estrutura cristalina [4, 9], ser totalmente desordenada [10, 11] ou mesmo fractal [6, 7, 8], a característica com relação à transição de fase gás-líquido é a mesma: os valores de densidade dos ramos de vapor e líquido são fortemente reduzidos pela presença do confinamento, quando comparados aos valores obtidos para estes fluidos em condições de *bulk*, com consequente redução das temperaturas e densidades críticas. Além desta separação gás-líquido, alguns trabalhos sugerem a existência de uma segunda separação fluido-fluido nas regiões de densidades intermediárias, com o aparecimento de um segundo ponto crítico do tipo líquido-líquido [7, 9, 10], como mostrado na Figura 1.2. Este segundo ponto crítico seria exclusivo destas geometrias confinadas, não tendo, portanto, análogo em condições de *bulk*. Trabalhos

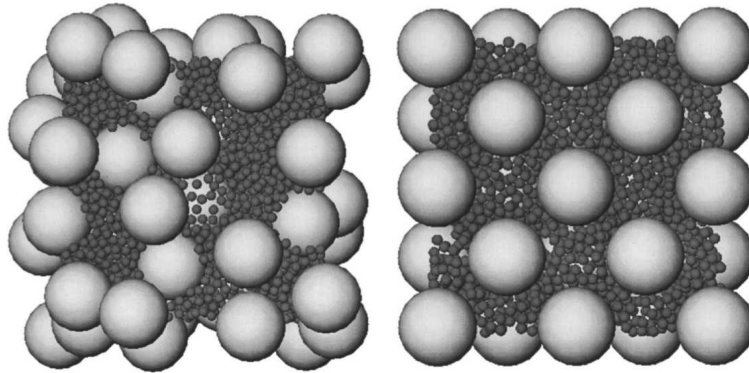


Figura 1.1 Matrizes porosa sem (esquerda) e com (direita) ordenamento, onde as esferas maiores representam as partículas da matriz confinante e as esferas menores representam o fluido Lennard-Jones. Figura extraída da Ref. [9].

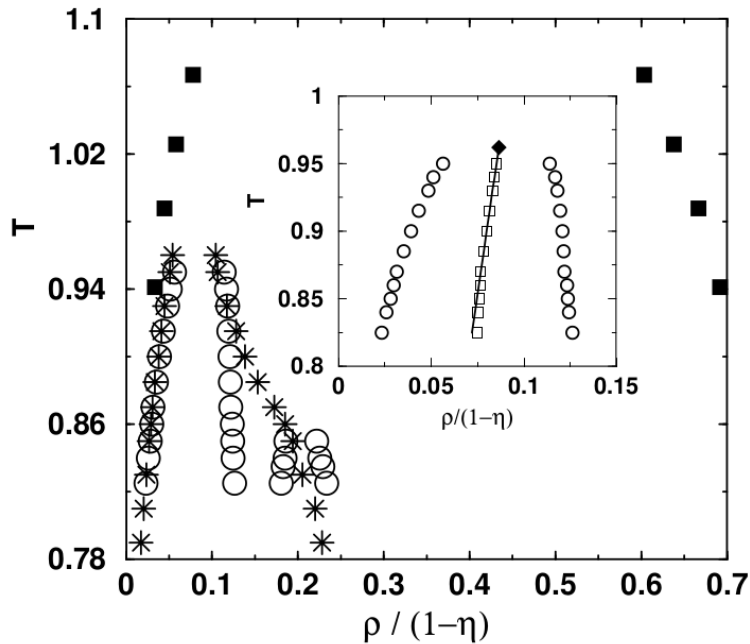


Figura 1.2 Curva de coexistência para um fluido Lennard-Jones confinado numa matriz porosa. A coexistência gás-líquido em condições de *bulk* é representada pelos quadrados cheios. As curvas para $L = 15\sigma$ (*) e $L = 20\sigma$ (círculos) mostram o aparecimento de uma segunda coexistência líquido-líquido no caso confinado. O quadro inserido representa a estimativa do ponto crítico gás-líquido. Figura extraída da Ref. [7].

mais recentes, por outro lado, parecem indicar que esta segunda separação líquido-líquido seria apenas um artefato, uma vez que, quando analisadas sob várias realizações da matriz porosa, este efeito desapareceria por completo [12] ou se tornariam apenas uma evidência periférica [8].

Inspirados por estes trabalhos em fluidos confinados e dominados por interações de curto al-

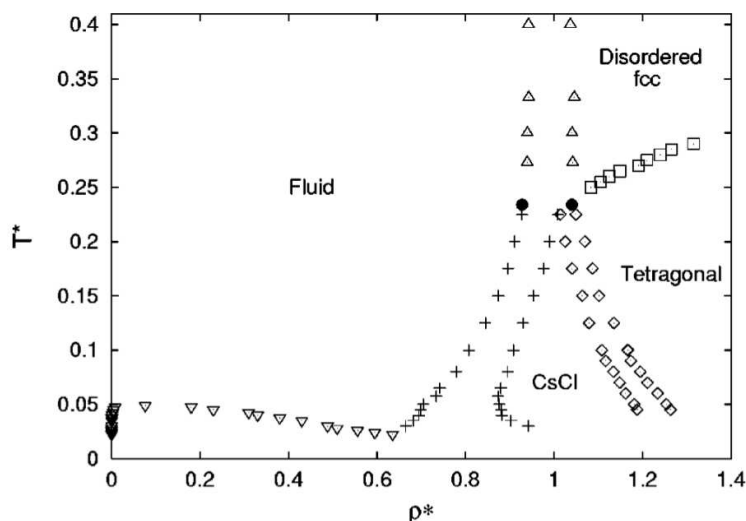


Figura 1.3 Diagrama de fase global do modelo RPM no plano $T^* - \rho^*$. Figura extraída da Ref. [16].

cance, nesta dissertação queremos analisar o análogo carregado, ou seja, um eletrólito simétrico 1:1. Esta notação indica que para cada carga positiva $+q$, existe uma igual carga negativa $-q$, como por exemplo no NaCl. O fluido iônico que pretendemos estudar é composto por íons de carga elétrica positiva e negativa, em igual quantidade e com o mesmo tamanho, definido através do chamado modelo primitivo restrito (RPM)¹. Este fluido iônico é chamado na literatura de gás de Coulomb, uma vez que a interação dominante é a do tipo Coulomb de longo alcance.

A literatura sobre o comportamento de fase do modelo RPM para o gás de Coulomb é vasta [13, 14, 15]. Não só as fases termodinâmicas de baixa densidade, onde a transição gás-líquido que estamos interessados está localizada, mas também as fases sólidas de alta densidade estão mais ou menos bem caracterizadas [16], como pode ser visto na Figura 1.3. Na região de baixas densidades, teorias de campo médio baseadas nas ideias de blindagem eletrostática e pareamento (ou dipolos elétricos) de íons devidas à Debye, Hückel e Bjerrum [17, 18], acrescidas da interação entre os dipolos e os íons livres [15, 19, 20], foram utilizadas com sucesso na obtenção das curvas de coexistência de fases. Em especial, da confirmação da existência de um ponto crítico gás-líquido na região de baixas densidades e baixas temperaturas reduzidas, com uma estimativa de localização bastante razoável, a despeito da aproximação de campo médio utilizada. Na região de altas densidades, o panorama é mais rico. Além do ponto triplo, diversas estruturas cristalinas são observadas. Desde formações do tipo bcc (CsCl, por exemplo) para baixas temperaturas, passando por arranjos fcc (NaCl, por exemplo), até ordenamentos mais complicados são encontrados. Nesta região, a existência de polidispersividade nos tamanhos dos íons pode levar à toda uma gama de fases termodinâmicas cristalinas e consequentes transições de fase [21].

Para a caracterização da região crítica associada à transição gás-líquido abordagens mais

¹Por uma questão prática, manteremos a sigla RPM, do inglês *Restricted Primitive Model*

ζ	L^*	T_c^*	μ_c^*	ρ_c^*	$-s$
14	18	0.04932(3)	-1.3390(1)	0.079(1)	0.74(1)
10	22	0.04945(2)	-1.3422(1)	0.080(1)	0.73(1)
10	18	0.04955(3)	-1.3423(1)	0.080(1)	0.73(1)
10	15	0.04958(3)	-1.3424(1)	0.080(1)	0.73(1)
10	12	0.04963(5)	-1.3425(2)	0.079(2)	0.74(1)
7	18	0.05016(2)	-1.3541(1)	0.083(1)	0.72(1)
5	18	0.05065(2)	-1.3621(1)	0.084(1)	0.72(1)

Tabela 1.1 Parâmetros críticos para o modelo RPM em condições de *bulk*, para diversos tamanhos L^* e parâmetros de discretização ζ da caixa de simulação. Os valores foram obtidas a partir de simulação Monte Carlo em condições de contorno periódicas condutoras ($\varepsilon = \infty$). As quantidades entre parênteses representam as incertezas para cada medida. Os valores da tabela foram extraídos da Ref. [23].

sofisticadas são necessárias. Se para o caso de fluidos dominados por interações de curto alcance estas abordagens estão disponíveis, tais como teorias de grupo de renormalização e de escala [22], para o caso de um gás de Coulomb estas teorias ainda precisam ser desenvolvidas. Na ausência delas, a simulação computacional tem sido a abordagem preferida. De fato, desde o início dos anos 2000, diversas estimativas cada vez mais precisas têm sido propostas [23, 24, 25, 26], como resumido na tabela 1.1. Com relação a determinação da classe de universalidade, embora os primeiros experimentos indicassem um comportamento de campo médio (ou clássico) [27, 28] e do tipo Ising [29, 30], para solventes de baixa e alta constante dielétrica, respectivamente, experimentos mais recentes [31] e simulações Monte Carlo mais sofisticadas [23, 26] parecem indicar criticalidade do tipo Ising em 3 dimensões (3d). Utilizando simulações em sistemas finitos, ou seja, para valores crescentes de tamanhos de caixas de simulação, podemos obter uma extrapolação dos parâmetros críticos para o limite de um sistema infinito (ou limite termodinâmico). Isso é possível se usarmos uma teoria de escala, através das expressões

$$\begin{aligned} T_c(L) - T_c(\infty) &\propto L^{-(\theta+1)/\nu} \\ \rho_c(L) - \rho_c(\infty) &\propto L^{-(1-\alpha)/\nu}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

onde os valores típicos dos expoentes críticos para sistemas do tipo Ising 3d são $\beta \simeq 0.326$, $\gamma \simeq 1.239$, $\nu \simeq 0.630$. Os valores contidos na tabela 1.1 parecem indicar os seguintes valores de temperatura e densidades críticas

$$T_c^*(\zeta \rightarrow \infty; L \rightarrow \infty) = 0.0489(3) \quad \text{e} \quad \rho_c^*(\zeta \rightarrow \infty; L \rightarrow \infty) = 0.076(3). \quad (1.2)$$

Se as propriedades de *bulk* para fluidos iônicos têm sido exploradas de forma extensiva, o mesmo não pode ser dito do análogo confinado. Um dos motivos para tal deficiência é a presença da interação eletrostática de longo alcance, que no caso do eletrólito confinado será reforçada. A maior parte dos trabalhos que podem ser encontrados na literatura envolvem o

estudo de propriedades dinâmicas na presença de obstáculos neutros ou carregados [32] e a difusão através de matrizes porosas [33]. Nestes casos, os estudos são realizados em condições de temperatura ambiente. Pouco se encontra sobre as propriedades de equilíbrio. Os poucos trabalhos existentes analisam as propriedades estruturais, tais como o efeito da matriz porosa sobre as funções distribuição de pares de íons [34, 35], ainda sob temperatura ambiente. Estudos sobre o comportamento de fase podem ser encontrados, em geral sob confinamento de paredes planas [36], ou geometrias do tipo *slit*, ou nanoporos cilíndricos neutros [37].

Em meios porosos, como aqueles descritos no caso neutro discutido no início desta introdução, não é do nosso conhecimento qualquer estudo sobre a caracterização do comportamento de fase. É exatamente na intenção de fornecer este estudo que nos propusemos em explorar o comportamento de fase de um gás de Coulomb, na região de baixa densidade, quando confinado numa matriz porosa neutra. Queremos caracterizar completamente a transição gás-líquido em função do valor de porosidade que define o meio, encontrar o ponto crítico e caracterizá-lo, quando possível, em termos da sua classe de universalidade. Com isto, o objetivo geral desta dissertação é identificar as diferenças entre o caso confinado numa matriz porosa com o análogo em condições de *bulk*.

O texto desta dissertação está dividido da seguinte forma. No capítulo 2 revisamos as técnicas que serão usadas no nosso estudo de simulação, tais como somas de Ewald, Monte Carlo grande canônico, técnicas de amostragem, etc, desenvolvidas (não todas) ao longo dos últimos anos para o caso de um gás de Coulomb em condições termodinâmicas ou de *bulk*. No capítulo 3 apresentamos as técnicas de simulação específicas para a identificação de fases termodinâmicas e a coexistência entre elas, além da caracterização da região crítica. Esta discussão será feita ainda usando o gás de Coulomb em condições de *bulk* como modelo de estudo. No capítulo 4 nossa abordagem do gás de Coulomb confinado num meio poroso é apresentada. Diversas propriedades do fluido são apresentadas, tais como isotermas de adsorção para diversos valores de porosidade da matriz que define o meio, estimativas de localização do ponto crítico gás-líquido, classes de universalidade. O capítulo é finalizado com uma previsão do diagrama de fase para diversos valores de porosidade do meio. Finalmente, no capítulo 5 reunimos nossos resultados finais.

Técnicas de Simulação para Sistemas Iônicos

Neste capítulo, vamos apresentar os métodos utilizados para realizar as simulações em sistemas carregados. A princípio, esses métodos foram desenvolvidos para sistemas em condições termodinâmicas ou de *bulk*, mas podem ser usados quando o fluido é confinado numa estrutura porosa, descrita em detalhes no capítulo 4, sem a necessidade de modificações consideráveis nas técnicas.

2.1 O Modelo Primitivo Restrito para Um Eletrólito

Começamos descrevendo o modelo primitivo restrito (RPM), usado para a modelagem de um eletrólito nas simulações. Neste modelo, temos uma solução de $2N$ esferas rígidas carregadas, com N íons de carga positiva $+q$ e N íons de carga negativa $-q$, mantendo a eletroneutralidade do sistema, onde q é o módulo da carga eletrônica, $|q| = 1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ no SI. Todas as cargas têm o mesmo diâmetro σ e estão inseridas num solvente sem estrutura, caracterizado por uma constante dielétrica ϵ vezes a constante dielétrica $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}\text{C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ do vácuo. Com isto, o potencial dominante entre dois íons i e j é do tipo coulombiano,

$$U_{ij}^{\text{C}} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.1)$$

Além disto, para evitar a superposição destes dois íons, acrescentamos ao modelo RPM um potencial de caroço duro (hc, do inglês *hard core*),

$$U_{ij}^{\text{hc}} = \begin{cases} +\infty & r_{ij} < \sigma, \\ 0 & r_{ij} \geq \sigma, \end{cases} \quad (2.2)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

Como é usual em simulação, a fim de evitar o uso de quantidades pequenas como a carga eletrônica (da ordem de 10^{-19}C) e o tamanho dos íons (da ordem de 10^{-10}m), no modelo RPM usamos variáveis reduzidas. Para tanto, usamos a energia eletrostática de contato E_0 como a unidade de energia e o diâmetro σ dos íons como a unidade de comprimento. Com isto, a energia, temperatura e a densidade total reduzidas são definidas como

$$U_{ij}^* = \frac{U_{ij}}{E_0}, \quad T^* = \frac{k_B T}{E_0} \quad \text{e} \quad \rho^* = \frac{2N}{V} \sigma^3, \quad (2.3)$$

respectivamente, onde k_B é a constante de Boltzmann e

$$E_0 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0\sigma}, \quad (2.4)$$

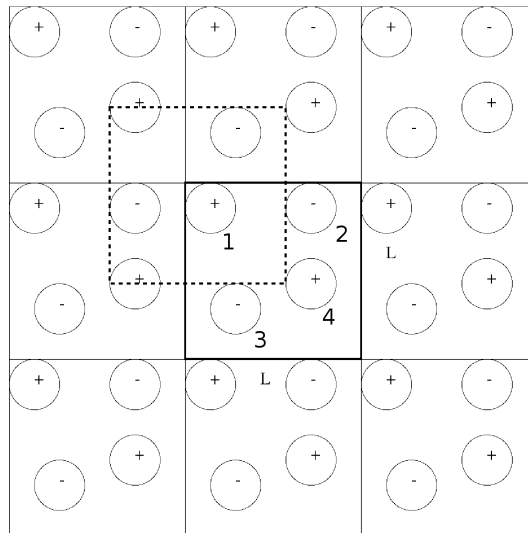


Figura 2.1 Representação em duas dimensões da caixa de simulação principal, de dimensões $L \times L \times L$, e algumas réplicas (ou imagens) no entorno. A caixa tracejada representa a condição de mínima imagem para a partícula 1.

com o volume $V = L^3$, para cada tamanho L da caixa de simulação.

2.2 Cálculo da Energia Eletrostática

Estamos interessados nas propriedades termodinâmicas do sistema, ou seja, na descrição das fases termodinâmicas em função da temperatura. Para tanto, a princípio, precisaríamos simular o chamado limite termodinâmico, onde $N \rightarrow \infty$ e $V \rightarrow \infty$, com a densidade total de partículas $\rho = N/V$ constante. Evidentemente, tal limite é irrealizável numa simulação computacional. A estratégia para contornar esta limitação é a utilização das chamadas condições de contorno periódicas (PBC, do inglês *Periodic Boundary Conditions*), esquematizadas na Figura 2.1. Nesta figura, as partículas carregadas do sistema estão encerradas numa caixa principal de simulação, de formato cúbico de lado L , com infinitas réplicas (ou imagens) do sistema colocadas no entorno da caixa principal. Se espera, com isto, que a caixa principal e suas imagens sejam uma representação do sistema infinito, mesmo que o tamanho da caixa principal e o número de partículas contido nela sejam pequenos. Esta mesma técnica é utilizada no estudo do comportamento de fase de sistemas dominados por interações de curto alcance, como fluidos Lennard-Jones. Nestes casos, o método de mínima imagem¹ é adicionado às condições de PBC, tal que o diagrama de fase pode ser simulado. No caso de interações de longo alcance, como é o nosso sistema, técnicas adicionais devem ser usadas, uma vez que para potências do tipo $1/r$ o alcance em princípio é infinito. Assim, métodos como os de mínima imagem não podem ser usados na obtenção do comportamento de fase. Métodos mais sofisticados são necessários,

¹Método onde é selecionada a menor distância entre dois íons na caixa principal ou entre um íon na caixa principal e a cópia de outra partícula, situada na réplica mais próxima do sistema principal.

como veremos nas seções seguintes.

2.2.1 O Método da Soma de Infinitas réplicas

Como as interações ocorrem entre partículas na caixa principal e nas réplicas, realizar o cálculo da energia do sistema pode ter um grande custo computacional, devido à existência do potencial de longo alcance da equação (2.1). A energia potencial eletrostática para as $2N$ partículas do sistema é dada por

$$U^C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N} q_i \phi(r_i), \quad (2.5)$$

onde o potencial eletrostático na posição do íon i , devido a todos os outros íons na caixa principal de simulação e nas réplicas, é dado por

$$\phi(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sum'_{j,\vec{n}} \frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|}. \quad (2.6)$$

O sinal no somatório, \sum' , significa que temos que excluir o termo $i = j$ quando $\vec{n} = \vec{0}$, ou seja, na caixa principal de simulação. A soma sobre \vec{n} significa que estamos realizando a interação sobre todas as réplicas da caixa principal de simulação, sendo que $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$, onde n_x, n_y, n_z são números inteiros.

A princípio, poderíamos usar as equações (2.5) e (2.6) para avaliar a energia eletrostática total do sistema. O problema é que a soma (2.6) tem convergência condicional, ou seja, o resultado da convergência depende de como somamos seus termos. Se fossemos calcular a interação dessa forma, deveríamos somar os termos por ordem de proximidade da caixa central, evitando acrescentar as réplicas de forma cúbica. Assim, o primeiro termo é $|\vec{n}| = 0$, ou seja, a própria caixa principal. No segundo termo $|\vec{n}| = L$, são acrescentadas 6 caixas no entorno da caixa central, ou seja, $\vec{n} = (\pm L, 0, 0), (0, \pm L, 0), (0, 0, \pm L)$ e assim por diante. Somando sobre todas as imagens, estaríamos construindo um sistema infinito, que nesse limite teria uma forma esférica e, assim, garantiria a convergência dessa série, já que o potencial de Coulomb possui simetria esférica, como na Figura 2.2. O problema da abordagem de infinitas réplicas exige a inclusão de muitas réplicas, uma vez que o potencial de interação é de longo alcance, o que implica num alto custo computacional. Para evitar isto, abordagens mais sofisticadas são necessárias, como as somas de Ewald, como as que utilizamos neste trabalho.

2.2.2 O Método das Somas de Ewald

A técnica de Ewald para o cálculo da energia eletrostática é certamente uma das mais utilizadas em simulação. Proposta originalmente por Paul Ewald em 1921 [39] para o estudo de cristais iônicos, rapidamente se transformou no método favorito para contornar os problemas apresentados por potenciais do tipo $1/r$. Do ponto de vista conceitual, ao utilizarmos o método de Ewald, adicionamos uma blindagem elétrica às cargas do sistema, tornando menor o custo do cálculo da energia eletrostática, já que o alcance da interação diminui. A forma proposta por

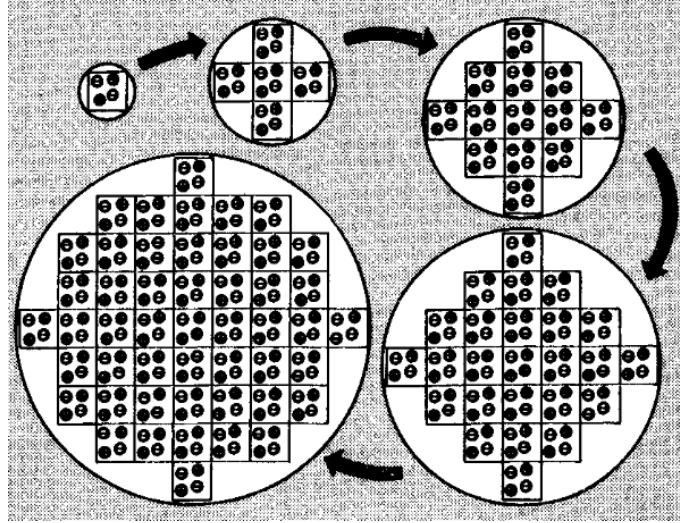


Figura 2.2 Construção da soma esférica com dois pares de íons presentes na caixa principal de simulação [38].

Ewald foi realizar dois tipos de soma sobre o sistema: uma de curto alcance, no espaço real, e outra, de longo alcance, no chamado espaço recíproco ou espaço de Fourier.

Do ponto de vista prático, propomos um sistema contendo $2N$ partículas carregadas, contidas num cubo de lado L e com condições de contorno periódicas, que interagem através das equações (2.5) e (2.6). Para utilizar as somas de Ewald, reescrevemos a expressão para o potencial eletrostático em função de uma densidade de carga e consideramos que há uma distribuição gaussiana de carga $-q_i$, centrada em torno de cada carga q_i , ou seja,

$$\rho_{\text{Gauss}}(r) = -\frac{q_i}{\pi^{3/2}} \alpha^3 e^{-\alpha^2 r^2}, \quad (2.7)$$

onde α determina a largura da distribuição. Assim, o potencial devido a cada uma das cargas puntiformes é blindado, fazendo com que a interação eletrostática vá a zero para grandes distâncias. A velocidade com que isto acontece é governada pelo valor de α na equação (2.7). De forma a corrigir os efeitos da blindagem, adicionamos outra distribuição gaussiana de carga $+q_i$ a cada uma das i cargas puntiformes presentes. Desta forma, quando somadas, as distribuições gaussianas de carga anulam-se mutuamente, restando apenas as cargas puntiformes iniciais, conforme esquema da Figura 2.3.

A derivação dos diferentes termos das somas de Ewald, que pode ser encontrada na literatura [38, 41], está resumida no apêndice A desta dissertação. Desta forma, apresentamos a forma final da energia eletrostática devida à Ewald, na chamada condição condutora ou *tin-foil*

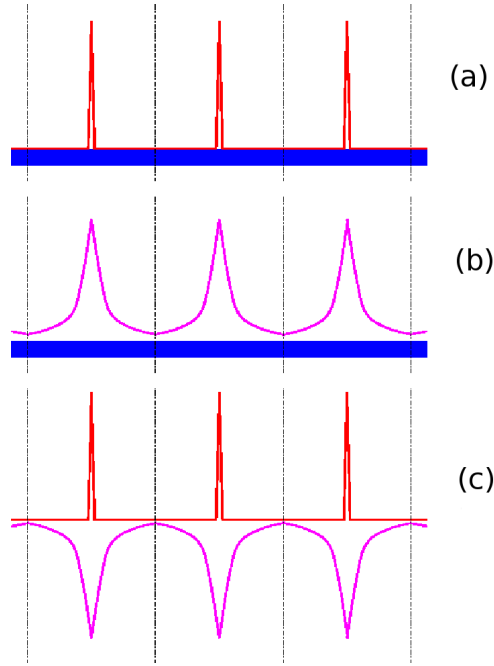


Figura 2.3 Esquematização do sistema com relação à distribuição de cargas nos diferentes espaços das somas das equações (2.8) [40]. (a) Representação das cargas puntiformes no espaço real. (b) Distribuições gaussianas representando a nuvem de carga no espaço de Fourier. (c) Cargas puntiformes e a nuvem de cargas de sinal oposto no espaço real. Note que somando (b) e (c), obtemos (a), que é, de fato, o nosso sistema de estudo, expresso pelas equações (2.5) e (2.6).

($\varepsilon = \infty$ na tabela 1.1)

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Coulomb}} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j=1}^{2N} \left(\sum_{|\vec{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}|} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{\vec{k} \neq 0} q_i q_j (4\pi^2/k^2) \exp(-k^2/4\alpha^2) \cos[\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \right) \\
 & - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^{2N} q_i^2. \tag{2.8}
 \end{aligned}$$

Nesta expressão, o primeiro termo é realizado no espaço real, a princípio sobre as \vec{n} réplicas da caixa principal de simulação. Entretanto, como a função erro complementar que é produzida neste termo tem curto alcance, o usual é considerar apenas a caixa principal de simulação, $\vec{n} = \vec{0}$, eventualmente, acrescida do método de mínima imagem. O segundo termo representa a contribuição de longo alcance do potencial eletrostático, que é realizada no espaço recíproco ou de Fourier. Embora este termo introduza novas somas sobre os vetores de onda \vec{k} , além das somas sobre as partículas, como envolvem termos harmônicos, possuem convergência mais rápida. Além disto, usando álgebra complexa, é possível simplificar o termo recíproco

drasticamente, como mostra a expressão (A.58). Com isto, a equação (2.8) reduz-se para

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Coulomb}} = & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{2N} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 & + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\vec{k})|^2 \exp[-k^2/4\alpha^2] \\
 & - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^{2N} q_i^2, \tag{2.9}
 \end{aligned}$$

onde

$$\rho(\vec{k}) = \sum_{i=1}^{2N} q_i \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_i). \tag{2.10}$$

A utilização do método de Ewald é bastante eficiente, permitindo que o cálculo da energia tenha uma soma de curto alcance e outra de longo alcance, que tem rápida convergência. Associada à rapidez de convergência das somas, temos o valor relacionado à largura da função gaussiana α , tipicamente, escolhido como $5/L$, e também o número de vetores de onda $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/L^2$ no espaço recíproco. Para sistemas iônicos, 518 vetores de onda são suficientes para a convergência das somas. Mesmo assim, podemos ver na expressão (2.9) que para cada soma em i e j , temos esse grupo de 518 vetores. Realizar tal tarefa a cada passo de simulação ainda demandaria um grande custo computacional a medida que o número de partículas na caixa aumenta. Assim, uma alternativa ao uso direto do método de Ewald faz-se necessário, como veremos a seguir.

2.2.3 O Método das Somas de Ewald num espaço de Simulação Discretizado

Uma vez que a implementação das somas de Ewald da equação (2.9) numa simulação no contínuo apresenta sérias limitações, em especial, no número de partículas e tamanhos de caixas de simulação que podem ser utilizados, o uso de espaços de simulação discretizados (ou numa rede) torna-se atraente. Simulações numa rede têm uma eficiência computacional elevada, uma vez que as posições que as partículas do sistema podem ocupar são conhecidas a priori. Na Figura 2.4, por exemplo, todas as distâncias possíveis entre os íons podem ser calculadas antes mesmo da realização da simulação. Assim, como em geral os potenciais de interação entre as partículas dependem destas distâncias, ou seja,

$$U(\vec{r}_{ij}) = U(|x_i - x_j|, |y_i - y_j|, |z_i - z_j|), \tag{2.11}$$

podemos implementar o cálculo da energia antes do laço principal de simulação, na forma de uma matriz para cada distância entre quaisquer dois sítios da rede que definem o espaço de simulação. Podemos, assim, construir uma matriz com todas as distâncias possíveis dentro da rede subjacente. Evidentemente, dependendo do valor de L e do parâmetro ζ , esta matriz pode consumir grande quantidade de memória, o que em geral não é mais um problema para os computadores atuais.

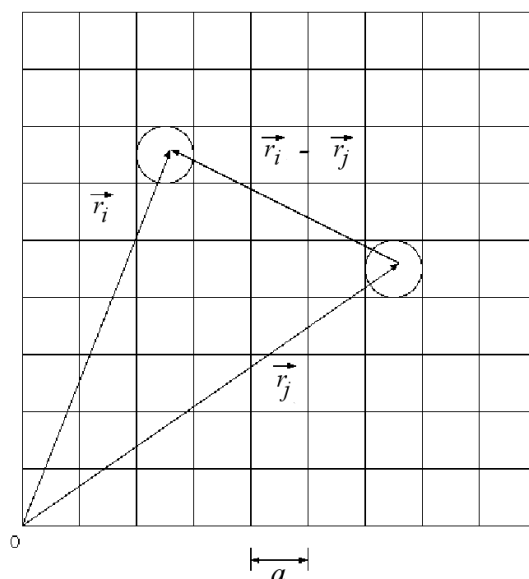


Figura 2.4 Representação em duas dimensões da caixa cúbica de simulação discretizada, mostrando como a distância entre dois íons i e j pode ser calculada neste espaço discretizado.

Como estamos interessados na simulação de fluidos no contínuo, ou seja, fora da rede, precisamos refinar o método de discretização. Isto é feito através do chamado parâmetro de discretização ζ , definido pela razão entre o diâmetro da partícula estudada e o espaçamento a da rede cúbica subjacente, $\zeta = \sigma/a$. Este mesmo parâmetro ζ foi utilizado na tabela 1.1 para os parâmetros críticos do modelo RPM. Assim, para $\zeta = 1$, temos a chamada simulação na rede, com a região ocupada pela partícula definindo uma região cúbica de exclusão para a ocupação de uma outra partícula. Para $\zeta = 2$, esta região de exclusão cresce mantendo sua forma cúbica, forma que se altera rapidamente a medida que ζ cresce. Por exemplo, para $\zeta \geq 4$ vemos que a região de exclusão assume uma forma esférica (ou quase-esférica), que é exatamente o que se espera no limite do contínuo (ou fora da rede) para o chamado efeito de volume excluído. Assim, na chamada técnica de discretização do espaço de simulação, podemos simular desde o gás de rede ($\zeta = 1$) até o limite do contínuo ($\zeta \rightarrow \infty$) como a mesma eficiência computacional. Estes diferentes valores de ζ e as respectivas zonas de exclusão estão representadas na figura 2.5.

Para o caso de fluidos dominados por potenciais de curto alcance como fluidos Lennard-Jones, a técnica de discretização do espaço de simulação produz um diagrama de fases fortemente dependente do valor do parâmetro de discretização ζ , como mostrado na Figura 2.6. Os valores de temperatura e densidade críticas dependem de ζ , com os valores do contínuo obtidos a medida que ζ cresce. Da Figura 2.6, vemos que este limite é alcançado para $\zeta = 10$. É interessante observar que para este fluido Lennard-Jones a topologia do diagrama de fases é sempre a mesma, a despeito do valor de ζ .

O uso do método de discretização do espaço de simulação para o estudo de fluidos carregados foi iniciado de forma mais intensiva por Kumar e Panagiotopoulos em 1999 [42]. Dife-

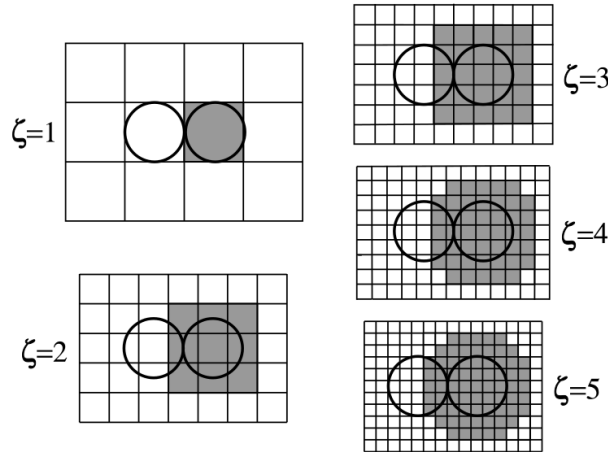


Figura 2.5 Representação em duas dimensões do espaço de simulação discretizado para vários valores de $\zeta = \sigma/a$, onde a é o espaço de rede subjacente[42].

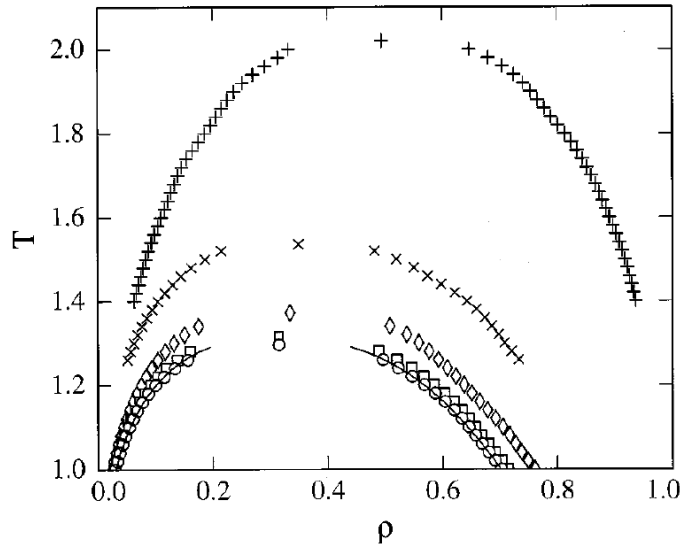


Figura 2.6 Diagrama de fase para um fluido de Lennard-Jones simulado em espaço discretizado com $\zeta = 1$ (cruzes), 2 (\times), 3 (losangos), 5 (quadrados) e 10 (círculos). A linha cheia representa o limite do contínuo. Figura extraída da Ref. [43].

rentemente do caso de fluidos Lennard-Jones, para fluidos carregados o valor de ζ utilizado produz diagramas de fase com topologias distintas. Para $\zeta = 1$, no chamado gás iônico na rede, observam-se transições de ordem-desordem que terminam num ponto tricrítico [42]. Acima deste ponto, uma linha de pontos críticos do tipo Néel foi observada [42]. Para $\zeta = 2$, por outro lado, a topologia é totalmente distinta, sem evidência das transições de ordem-desordem de $\zeta = 1$. De fato, na Ref. [42], não foi possível identificar o tipo de transição observada. Os resultados de $\zeta = 1$ e $\zeta = 2$ estão apresentados na Figura 2.7.

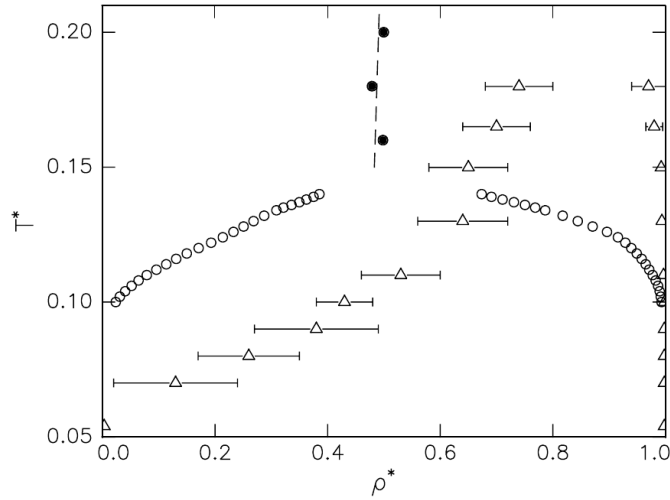


Figura 2.7 Comportamento de fase para os modelos com $\zeta = 1$ e $\zeta = 2$. Os círculos vazios representam uma transição de ordem-desordem para $\zeta = 1$, enquanto os círculos cheios e a linha pontilhada indicam uma transição contínua também para $\zeta = 1$. Os triângulos representam uma transição de primeira ordem para $\zeta = 2$ com barras de erro bastante expressivas. Figura extraída da Ref. [42].

Para $\zeta \geq 3$, o comportamento de fase é qualitativamente equivalente ao obtido para simulações no contínuo, embora com mudanças significativas no valor do ponto crítico da transição gás-líquido, como mostrado na Figura 2.8. A medida que o valor de ζ aumenta, rapidamente o comportamento de fase converge para o limite do contínuo, como mostrado na figura 2.8. De fato, Panagiotopoulos estimou a diferença entre $\zeta = 10$ e $\zeta \rightarrow \infty$ em aproximadamente 1% para a temperatura crítica e 4% para a densidade crítica [23]. Os valores obtidos para diferentes valores de L e parâmetros de discretização ζ estão resumidos na tabela 1.1. Eles servirão de parâmetro de comparação com os nossos resultados para o caso de um eletrólito confinado num meio poroso, como mostraremos na capítulo 4.

Do ponto de vista de eficiência computacional, como as somas de Ewald, equação (2.9), envolvem em duas de suas somas a distância $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ entre todas as partículas e sendo que o posicionamento dessas cargas muda a cada passo de simulação, calcular essas distâncias a todo momento demandaria também um custo computacional elevado. Discretizar o espaço de simulação mostrou-se uma boa alternativa, já que, para o estudo computacional do modelo RPM as simulações numa rede discretizada com $\zeta = 10$ mostraram-se muito mais eficientes do que no contínuo. De fato, observou-se uma redução de tempo da ordem de 100 vezes [42]. Isto é ainda mais interessante quando comparamos a mesma metodologia aplicada ao caso de potenciais de curto alcance, como é o caso de um fluido Lennard-Jones. Neste caso, verificou-se que a redução de tempo é de apenas 6 vezes [43], pois a técnica de discretização não melhora de forma significativa o uso do método de mínima imagem, principal procedimento nestes casos.

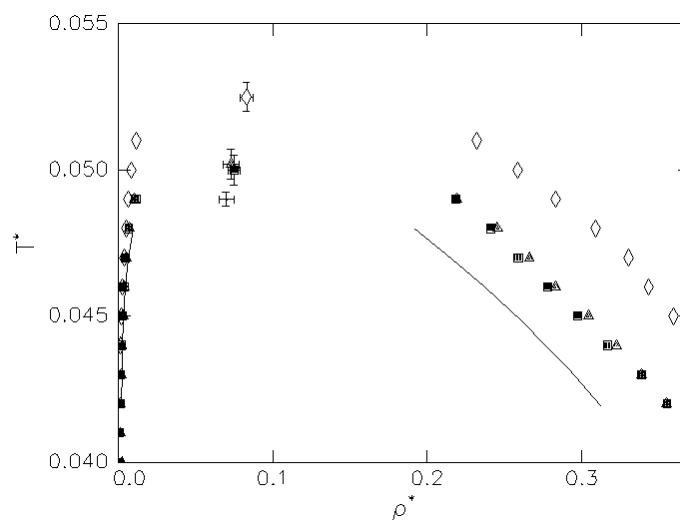


Figura 2.8 Comportamento de fase para modelos com $\zeta = 3, 4$ e 5 (losangos, quadrados cheios e triângulos cheios, respectivamente) e na linha cheia para o limite do contínuo [42].

2.3 Simulação Monte Carlo no Ensemble Grande Canônico

O método usado em nossas simulações é a técnica de Monte Carlo (MC). Originalmente proposta por Metropolis *et al.* [44], a ideia por trás do método de MC é gerar diferentes configurações microscópicas do sistema em estudo, tal que as médias de qualquer observável, produzidas com estas configurações microscópicas, correspondam às médias de ensemble da mecânica estatística. No método original de Metropolis *et al.* [44], as diferentes configurações são produzidas a partir de pequenas perturbações, tais como pequenos deslocamentos aleatórios, nas diferentes configurações. O resultado define o chamado Monte Carlo Canônico (NVT), em que o número N de partículas, o volume V da caixa de simulação e a temperatura T do sistema são constantes.

Para o estudo de transições de fase, o ensemble NVT não é particularmente útil. Em geral, sua utilização demanda uma série de simulações como, por exemplo, nas chamadas integrações termodinâmicas [41]. Uma alternativa importante foi fornecida por Norman e Filinov em 1969, através da técnica de Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (GCMC) [45]. Neste ensemble, o potencial químico μ , o volume V e a temperatura T do sistema são mantidos constantes, tal que o número de partículas N e a energia E do sistema podem flutuar. Esta característica é particularmente interessante no estudo de transições de fase, especialmente nas proximidades de um ponto crítico, onde grandes flutuações em densidade são esperadas. No capítulo 3 discutiremos como o método GCMC é aplicado em transições de fase. Por hora, discutiremos a forma com que as diferentes configurações são geradas no GCMC.

2.3.1 O método da amostragem aleatória

Numa simulação GCMC típica, o chamado passo de Monte Carlo consiste na adição ou remoção de uma partícula. A forma mais simples de fazer isto é de forma completamente aleatória: na adição, a posição de uma nova partícula é escolhida aleatoriamente, enquanto na remoção, a partícula a ser removida é escolhida de forma também aleatória. Como é usual na técnica de GCMC, as regras de inserção ou remoção de uma única partícula seguem as formas usuais [41]:

- Inserção aleatória de uma partícula

$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(2N \rightarrow 2N + 1) = \min \left[1, \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) \frac{e^{\beta\mu_i}}{(2N + 1)} e^{-\beta\Delta U} \right]. \quad (2.12)$$

- Remoção aleatória de uma partícula

$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(2N \rightarrow 2N - 1) = \min \left[1, \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right) \frac{2N}{e^{\beta\mu_i}} e^{-\beta\Delta U} \right], \quad (2.13)$$

onde $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ é o comprimento de onda térmico de de Broglie e $\beta = 1/k_B T$ o inverso da energia térmica. Nas equações acima, μ_i é o potencial químico da espécie química a ser adicionada/removida, enquanto N é o número de pares de íons. Para o caso de um fluido carregado, μ_i seria o potencial químico dos íons de carga positiva ou negativa. Assim, como a cada passo de simulação em GCMC adicionamos ou removemos um único íon, de carga positiva ou negativa, quebramos a eletroneutralidade do sistema a cada passo de simulação. Isto não chega a ser um problema, pois ao final da simulação teremos, em média, o mesmo número de partículas de carga positiva e negativa.

Podemos eliminar esta quebra de eletroneutralidade facilmente, se a cada passo de simulação, adicionarmos ou removermos um par de partículas, uma de carga positiva e outra de carga negativa. A adição ou remoção deste par neutro ainda é feita de forma completamente aleatória, ou seja, a cada passo de simulação, as cargas positivas e negativas são tratadas de forma independente e aleatória. Com isto, as regras de aceitação para a adição e remoção mudam um pouco, passando a serem escritas como:

- Inserção aleatória de um par de partículas

$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(N \rightarrow N + 1) = \min \left[1, \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^2 \frac{e^{\beta\mu}}{(N + 1)^2} e^{-\beta\Delta U} \right]. \quad (2.14)$$

- Remoção aleatória de um par de partículas

$$\mathcal{P}^{\text{acc}}(N \rightarrow N-1) = \min \left[1, \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right)^2 \frac{N^2}{e^{\beta\mu}} e^{-\beta\Delta U} \right], \quad (2.15)$$

onde agora μ é o potencial químico do par iônico adicionado ou removido.

Como o modelo RPM favorece o pareamento de íons, devido à interação eletrostática ser dominante frente à interação térmica, utilizar o método de Monte Carlo, como está sendo apresentado até o momento, pode não ser a forma mais eficiente de tratarmos o sistema. Para temperaturas altas isto não chega a ser um problema, mas para as baixas temperaturas onde o ponto crítico do modelo RPM se encontra, adicionar ou remover um par neutro é altamente ineficiente. Nestes casos, o uso de uma amostragem alternativa se faz necessária.

2.3.2 Método da amostragem DBS ou da menor distância

Quando trabalhamos com um sistema de eletrólitos 1:1 é natural encontrarmos pares neutros de partículas, formados por dois íons de cargas opostas próximos uns dos outros, devido às baixas temperaturas em que esses sistemas se encontram. Quando tentamos fazer a inserção ou a remoção simultânea de um par de partículas, eventualmente, podemos ter o par de íons de cargas separados por uma grande distância ou mesmo remover uma das partículas que fazem parte do par neutro. Um movimento desse tipo de forma aleatória teria um custo energético muito alto para o sistema e teria uma baixa probabilidade de aceitação sendo, assim, ineficiente. Nos casos em que a amostragem aleatória mostra-se ineficiente, o uso de amostragens específicas pode ser uma alternativa viável. No método de Metropolis *et al.* [44] original, por exemplo, os movimentos foram sugeridos através da chamada amostragem por importância (do inglês, *importance sampling*), onde novas configurações são aceitas sempre que

$$e^{-\beta\Delta U} > \text{ran}, \quad (2.16)$$

onde *ran* é um número aleatório entre 0 e 1 retirado de uma distribuição uniforme. Com isto, apenas configurações que maximizam a distribuição de Maxwell-Boltzmann são aceitas. É importante ressaltar que a equação (2.16) é usada para decidir se o movimento será aceito ou não. Nada é dito como tentamos o movimento de MC, ou seja, ele é proposto de forma aleatória.

Para os sistemas carregados que estamos estudando, a amostragem a ser usada deve aproveitar o fato de que pares de íons são extremamente prováveis. Como esta escolha não é única, descrevemos a amostragem introduzida por Orkoulas e Panagiotopoulos [46], chamada de amostragem DBS², que será usada nesta dissertação. A amostragem DBS favorece a seleção de pares de íons que estão próximos uns dos outros. Diferentemente do método de Metropolis usual, na amostragem DBS a estrutura de configuração existente é levada em consideração quando o movimento é proposto. Assim, os movimentos de MC são propostos de tal forma a maximizar a probabilidade de aceitação dos movimentos.

²Na ausência de uma terminologia em português, usaremos a abreviação DBS, originada do inglês *distance biased sampling*.

2.3.2.1 Amostragem DBS no contínuo

A formulação original da amostragem DBS foi proposta para simulações no contínuo. Basicamente, isto é feito através do seguinte procedimento. A cada passo de GCMC, quando um par de íons vai ser inserido/removido a posição do íon de carga positiva é sempre escolhida de forma completamente aleatória. Para o íon de carga negativa, que chamaremos de contraíon, a posição é definida segundo uma amostragem que favoreça as menores distâncias em relação à posição do íon positivo do par. Isto é feito atribuindo “pesos” para todos os contraíons, extraídos de uma função peso $\omega(r)$ que decai com a distância r entre os íons dentro do par. Como esta escolha não é única, a forma proposta por Orkoulas e Panagiotopoulos foi

$$\omega(r) = \exp \left[+ \frac{\beta}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{(zq)^2}{r} \right]. \quad (2.17)$$

Assim, toda a vez que precisamos selecionar um contraíon, a probabilidade com que esta seleção é feita é dada por

$$P_i = \frac{\omega(r_i)}{\sum_{j=1}^{n_{ci}} \omega(r_j)}, \quad (2.18)$$

onde n_{ci} é o número total de contraíons. No modelo RPM que estamos descrevendo, como N é o número de pares, $n_{ci} = N$. Observe que da equação (2.17), os contraíons mais próximos ao íon de carga oposta terão um peso maior, tendo, portanto, maior probabilidade de serem escolhidos. Esta probabilidade P_i será usada na criação e destruição do contraíon.

Para a adição de um par segundo a amostragem DBS, a posição do íon de carga positiva a ser adicionado é escolhida de forma completamente aleatória. Para o contraíon, por outro lado, a inserção é feita atribuindo uma distância r mínima (considerando é claro as condições de contorno periódicas e de mínima imagem), selecionada aleatoriamente de uma densidade de probabilidade $W(r)$ que decai com a distância. Esta distância r define então uma esfera em torno do íon de carga positiva inserido, tal que o contraíon é colocado aleatoriamente sobre a superfície desta esfera. Novamente, a escolha de $W(r)$ não é única. A proposta da amostragem DBS é usar

$$W(r) = \frac{1}{C} e^{-\alpha r} \quad \text{para} \quad \sigma \leq r \leq \frac{\sqrt{3}}{2}L, \quad (2.19)$$

ou seja, para uma distância r menor do que a distância de contato entre os íons dentro do par e uma esfera totalmente inscrita dentro da caixa de simulação cúbica de lado L . Na equação (2.19) a constante α é sempre positiva, com dimensão de inverso de comprimento, que controla a velocidade com que o valor de $W(r)$ decai para zero. Já a constante C é obtida por normalização,

$$C = \int_{\sigma}^{\frac{\sqrt{3}}{2}L} dr e^{-\alpha r} = \frac{1}{\alpha} \left[e^{-\alpha\sigma} - e^{-\alpha\frac{\sqrt{3}}{2}L} \right], \quad (2.20)$$

tendo unidades de comprimento. Assim, $W(r)$ na equação (2.19) tem unidades de inverso de comprimento, uma vez que é uma densidade de probabilidade de encontrarmos uma distância r específica³. Com as definições acima, as distâncias r da equação (2.19) são geradas com uma frequência $W(r)/W_0(r)$, quando comparado com o caso de uma inserção completamente aleatória. A quantidade $W_0(r)$ representa a densidade de probabilidade de encontrarmos uma distância r de forma completamente aleatória. Se esta distância r for menor do que $L/2$, ou seja, a esfera em torno do íon de carga positiva está completamente inserida no volume cúbico de simulação, a probabilidade de encontrarmos uma distância r entre r e $r + dr$ é dada pela razão entre o volume da casca esférica de espessura dr e o volume de simulação L^3 , ou seja,

$$W_0(r)dr = \frac{4\pi r^2}{L^3}dr, \quad \text{para } r < L/2. \quad (2.21)$$

No caso de uma remoção de um par segundo a amostragem DBS, o íon de carga positiva é escolhido de forma totalmente aleatória. Já o contraíon de carga negativa, é escolhido com probabilidade P_i dada pela equação (2.18), sendo que a frequência com que o par será removido será dada por $n_{ci}P_i$, quando comparada ao caso totalmente aleatório. Novamente, no caso do modelo RPM que estamos discutindo, $n_{ci} = N$.

Os dois casos acima podem ser resumidos nos seguintes critérios de aceitação dentro da amostragem DBS:

- Adição de um par segundo a amostragem DBS:

$$P = \min \left\{ 1, \frac{[(N+1)P_i(r)]^n}{[W(r)/W_0(r)]^o} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^2 \frac{e^{\beta\mu}}{(N+1)^2} e^{-\beta\Delta U} \right\}. \quad (2.22)$$

- Remoção de um par segundo a amostragem DBS:

$$P = \min \left\{ 1, \frac{[W(r)/W_0(r)]^n}{[NP_i(r)]^o} \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right)^2 \frac{N^2}{e^{\beta\mu}} e^{-\beta\Delta U} \right\}. \quad (2.23)$$

Os índices n e o que aparecem nos fatores das equações acima indicam as configuração novas (n) e velhas (o), respectivamente. Estes fatores devem ser inseridos nas regras de aceitação a fim de que as condições de reversibilidade microscópica (ou balanço detalhado) sejam recuperadas [41].

2.3.2.2 Amostragem DBS na rede

Para uma simulação com o espaço de simulação discretizado, como descrito na seção 2.2.3, algumas modificações na amostragem DBS devem ser feitas. Como todas as distâncias entre os sítios da rede subjacente são conhecidas a priori, podemos calcular os pesos $\omega(r)$ para todas as distâncias r entre os sítios de rede, equação (2.17), antes do laço principal de MC, o que

³A probabilidade de encontrarmos uma certa distância entre r e $r + dr$ se escreve como $W(r)dr$.

já indica uma otimização óbvia do código de simulação. Na inserção de um par de íons, a receita para o íon de carga positiva é a mesma, ou seja, sua posição na rede é escolhida de forma totalmente aleatória. Para o contraíon, por outro lado, sua posição deve ser escolhida dentre todos os sítios da rede, com uma probabilidade que é proporcional ao peso $\omega(r)$ relativo à distância do sítio onde o íon de carga positiva foi inserido, ou seja,

$$P = \frac{\omega(r_{ij})}{\sum_{\text{todos sítios}} \omega(r)}, \quad (2.24)$$

onde r_{ij} é o módulo da distância entre os sítios onde os íons do par foram inseridos. Assim, o peso total para a adição de um par segundo a amostragem DBS na rede se escreve como

$$\mathcal{W}^{\text{ad}} = \frac{1}{V} \sum_{\text{todos sítios}} \omega(r). \quad (2.25)$$

Na remoção de um par de íons, o íon de carga positiva novamente é selecionado de forma aleatória. Já o contraíon, uma vez que os pesos $\omega(r_{ij})$ são atribuídos para todos os contraíons baseados nas distâncias com o íon de carga positiva selecionado, deverá ser escolhido em função destes pesos. Assim, o peso total para a remoção segundo a amostragem DBS se escreve como

$$\mathcal{W}^{\text{rem}} = \frac{1}{N} \sum_N \omega(r), \quad (2.26)$$

onde N é o número total de contraíons, que no nosso modelo RPM se iguala ao número de pares de íons.

Podemos reunir as expressões acima nas regras de aceitação da amostragem DBS na rede:

- Adição de um par

$$P^{\text{acc}}(N \rightarrow N+1) = \min \left\{ 1, \frac{\mathcal{W}^{\text{rem}}}{\mathcal{W}^{\text{ad}}} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^2 \frac{e^{\beta\mu}}{(N+1)^2} e^{-\beta\mu} \right\}. \quad (2.27)$$

- Remoção de um par

$$P^{\text{acc}}(N+1 \rightarrow N) = \min \left\{ 1, \frac{\mathcal{W}^{\text{ad}}}{\mathcal{W}^{\text{rem}}} \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right)^2 \frac{N^2}{e^{\beta\mu}} e^{-\beta\mu} \right\}. \quad (2.28)$$

O método da amostragem DBS, baseado no critério de proximidade entre os íons de um par, mostrou-se extremamente eficiente na simulação do modelo RPM. Isto se deve basicamente a grande possibilidade de encontrarmos pares de íons nas regiões de temperatura onde o ponto crítico do modelo RPM se encontra [46]. Nas regiões de baixas densidades a porcentagem com que os movimentos DBS são aceitos é próxima de 50%, enquanto que numa amostragem puramente aleatória esta porcentagem cai abaixo de 1% [46]. Para as regiões de altas densidades, por outro lado, embora a amostragem DBS ainda seja superior à aleatória, a porcentagem de aceitação cai para valores abaixo de 5%.

Técnicas para o estudo de separação de fases

Neste capítulo aplicaremos as técnicas descritas no capítulo anterior ao estudo da separação de fases do modelo RPM. Especificamente, queremos apresentar as técnicas de simulação para a caracterização do equilíbrio de fases gás-líquido, bem como discutir as formas de identificar o ponto crítico associado com esta transição. Como no capítulo anterior, usaremos o modelo RPM para um gás de Coulomb em condições de *bulk*, uma vez que no caso de um fluido confinado num meio poroso, objeto desta dissertação, as técnicas de simulação são essencialmente as mesmas.

3.1 Simulação no ensemble de Gibbs

O estudo do equilíbrio de fases em fluidos através de simulação computacional teve um grande impulso na segunda metade da década de 1980, com o advento da chamada técnica de simulação Monte Carlo (MC) no ensemble de Gibbs [47]. Nesta técnica duas simulações Monte Carlo são realizadas simultaneamente em dois volumes de simulação, ambas mantidas a mesma temperatura. A fase de baixa densidade, associada com a fase de gás, é simulada num dos volumes, enquanto a fase de alta densidade, associada com a fase líquida, é simulada no outro volume. As condições de coexistência entre as duas fases são simuladas da forma usual: a igualdade nas pressões é modelada permitindo que a variação nos volumes de simulação seja um dos movimentos de MC permitidos, enquanto que a igualdade nos potenciais químicos é garantida executando movimentos de MC que troquem partículas entre os dois volumes de simulação. A igualdade nas temperaturas das duas fases é garantida por definição, já que as duas simulações são executadas com a mesma temperatura.

A técnica de MC no ensemble de Gibbs se mostrou eficiente na caracterização do equilíbrio de fases em fluidos do tipo Lennard-Jones, poço quadrado, misturas binárias, etc [51]. Já a determinação precisa de pontos críticos por esta técnica não apresentou a mesma eficiência. A razão para tal deficiência está na própria natureza da técnica de Gibbs, que exige que os volumes de simulação e o número de partículas sejam variáveis. Como na região crítica se espera que estas duas grandezas sofram flutuações acentuadas, o uso de pequenos números de partículas e pequenas variações de volume, como é o usual na técnica de Gibbs, impede que a região crítica seja simulada de forma apropriada e precisa. Nestes casos, técnicas alternativas devem ser usadas, como o ensemble grande canônico discutido no capítulo anterior.

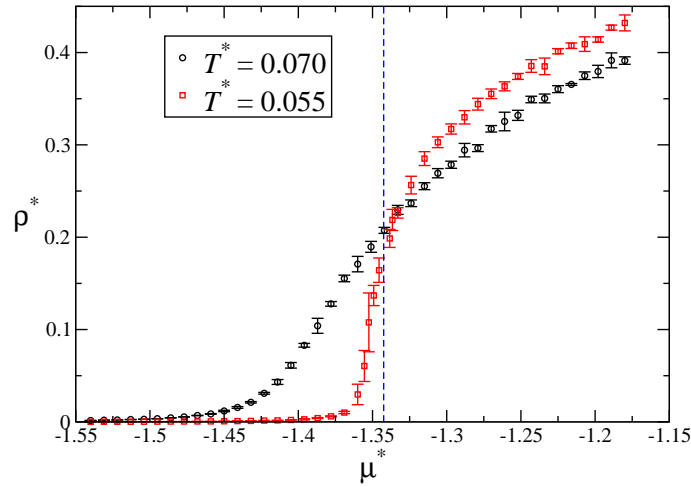


Figura 3.1 Isotermas supercríticas $T > T_c$ e $T \gtrsim T_c$ do modelo RPM para um gás de Coulomb em condições de *bulk*, obtidas através de simulação Monte Carlo no ensemble grande canônico. A linha vertical tracejada corresponde ao valor de potencial químico do ponto crítico, $\mu_c^* = -1.3425$. As simulações foram realizadas para $L^* = 12$ e $\zeta = 10$.

3.2 Equilíbrio de fases no ensemble grande canônico

Na descrição de fases fluidas, a característica do ensemble grande canônico de um número de partículas variável é extremamente útil. No caso da coexistência gás-líquido, por exemplo na proximidade de um ponto crítico, as flutuações acentuadas que são esperadas podem, em princípio, fornecer um mapeamento das duas fases numa única simulação. No caso de uma simulação no ensemble canônico, por outro lado, é absolutamente impossível tal mapeamento, já que neste ensemble a simulação deve ser executada com um número de partículas fixo. O procedimento a ser seguido numa simulação Monte Carlo no ensemble grande canônico (GCMC) é bastante simples: fixam-se a temperatura T , o volume da caixa de simulação V e o potencial químico μ , a fim de simular o ponto termodinâmico de interesse.

No caso do modelo RPM para um gás de Coulomb simétrico 1:1, a localização do ponto crítico é conhecida: $T_c^* = 0.04963$ e $\rho_c^* = 0.079$, para $L^* = 12$ e $\zeta = 10$ (ver tabela 1.1 do capítulo 1). Assim, para simulações acima de T_c , onde não se esperam transições fluido-fluido, apenas a transição fluido-sólido na região de altas densidades, uma isoterma qualquer $T > T_c$ pode ser facilmente simulada, como mostrado na figura 3.1 para o comportamento da densidade total de equilíbrio, ρ , em função do potencial químico do par iônico, μ . Da figura 3.1 vemos que a densidade é uma função monotonicamente crescente com o valor do potencial químico. Além disto, a isoterma é totalmente reversível, ou seja, pode ser percorrida nos dois sentidos, sem que transição alguma possa ser observada. Como estamos acima de T_c , as flutuações em densidade são pequenas, como evidenciado pelas barras de erro pequenas mostradas na figura.

A medida que a temperatura é reduzida, mas ainda acima de T_c , o comportamento muda, como pode ser visto para uma temperatura ligeiramente acima de T_c na figura 3.1. A densidade ainda é uma função monotonicamente crescente em função do potencial químico, mas as

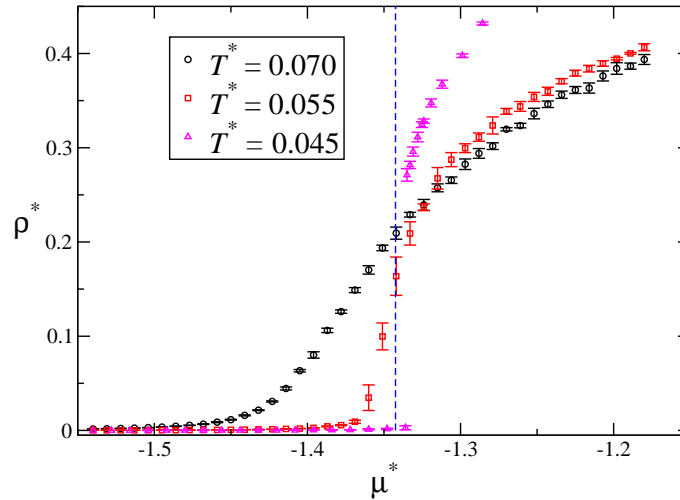


Figura 3.2 Isotermas supercríticas e subcrítica $T^* = 0.045$ do modelo RPM para um gás de Coulomb em condições de *bulk*, obtidas através de simulação Monte Carlo no ensemble grande canônico. A linha vertical tracejada e os parâmetros de simulação são os mesmos da figura 3.1.

flutuações numa dada região de potencial químico se acentuam fortemente. Esta região é onde se espera que o ponto crítico associado à transição gás-líquido seja encontrado, como pode ser visto na linha vertical da figura 3.1. Com isto, a medida que a temperatura é reduzida podemos ter uma clara ideia do comportamento de fase do sistema. Por exemplo, abaixo de T_c é esperada uma separação de fase descontínua, ou de primeira ordem, que numa simulação grande canônica terá uma assinatura muito clara, como veremos a seguir.

3.2.1 A histerese como um indicador de uma transição de fase

Vejamos agora o que acontece quando a temperatura é reduzida *abaixo* de T_c . Na figura 3.2 apresentamos a isoterma $T_c^* = 0.045$, ou seja, abaixo da temperatura crítica do modelo RPM em condições de *bulk*. Diferentemente do caso supercrítico, onde a densidade era uma função monotonicamente crescente com o potencial químico, para esta temperatura $T < T_c$ observamos um “salto” nos valores de densidade, para um dado valor de potencial químico. Da figura 3.2 vemos que em torno de $\mu^* \approx -1.333$ se estabelece uma região onde dois valores distintos de densidade possuem o mesmo potencial químico. Como cada ponto ao longo das isotermas corresponde a um valor de equilíbrio obtido via simulação GCMC, este salto observado corresponde a uma transição de fase descontínua (ou de primeira ordem) na densidade total do sistema.

A transição observada na figura 3.2 apresenta um problema: como identificar o valor de potencial químico para o qual o sistema de fato apresenta uma coexistência de fases? Na figura 3.3 apresentamos uma ampliação da região onde o salto é observado na figura 3.2 para a isoterma $T^* = 0.045$. Da figura vemos claramente dois cenários distintos: se a isoterma é percorrida a partir da região de baixos valores de densidade, a transição para a região de altas densidades acontece no ponto 1, enquanto que se a isoterma é percorrida desde os valores

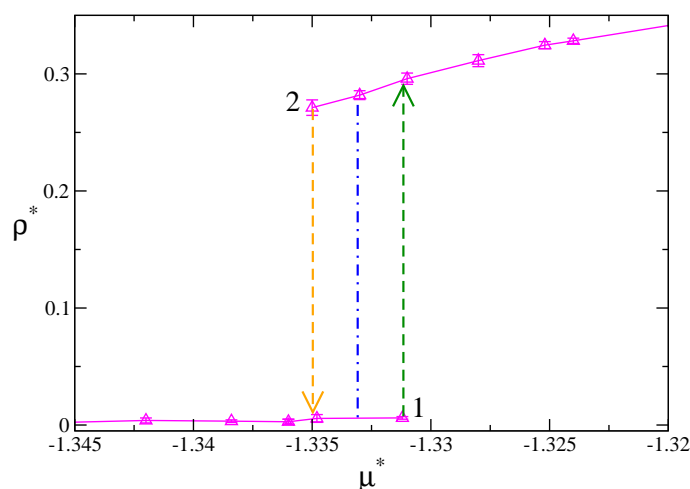


Figura 3.3 Ampliação da isoterma subcrítica $T^* = 0.045$ em torno da região que apresenta salto na densidade. Os parâmetros de simulação são os mesmos da figura 3.1.

de densidades mais altos, a transição para a região de baixas densidades acontece no ponto 2. Vemos então que uma isoterma subcrítica não é totalmente reversível, como é o caso das isotermas supercríticas apresentadas na figura 3.1, uma vez que o salto observado ocorre em dois pontos distintos da figura 3.3. Esta ausência de reversibilidade é que define a nomenclatura histerese para identificar uma transição de fase descontínua ou de primeira ordem, em analogia com a histerese observada em sistemas magnéticos.

Na histerese da figura 3.3 os pontos 1 e 2 correspondem aos limites da região de metaestabilidade, associados com a linha de decomposição espinodal que limita a região instável do diagrama de coexistência. A partir deste ponto, uma simulação em GCMC é absolutamente incapaz de produzir uma configuração de equilíbrio, por isto o salto para a outra fase é observado. A transição de fase termodinâmica deverá acontecer antes dos pontos 1 e 2 da figura 3.3. O problema com o procedimento descrito até aqui é que a localização deste ponto não é simples e bastante imprecisa. Uma das formas adotadas é considerar o ponto médio entre os pontos 1 e 2 como o valor de potencial químico onde a transição de fato acontecerá, como mostrado pela linha tracejada na figura 3.3. Claramente, uma forma mais confiável de análise dos resultados de simulação faz-se necessária, como é o caso do método de análise de histogramas, como descrevemos a seguir.

3.3 A técnica de histogramas

Novamente, a característica da simulação GCMC nos fornecerá uma forma mais eficiente de identificação do ponto onde a transição de primeira ordem acontece. Esta característica está associada com as flutuações observadas no número de partículas e na energia do sistema durante a simulação. De forma geral, numa simulação em GCMC fixamos a temperatura, o potencial químico e o volume de simulação, tal que o número de partículas N e a energia de equilíbrio

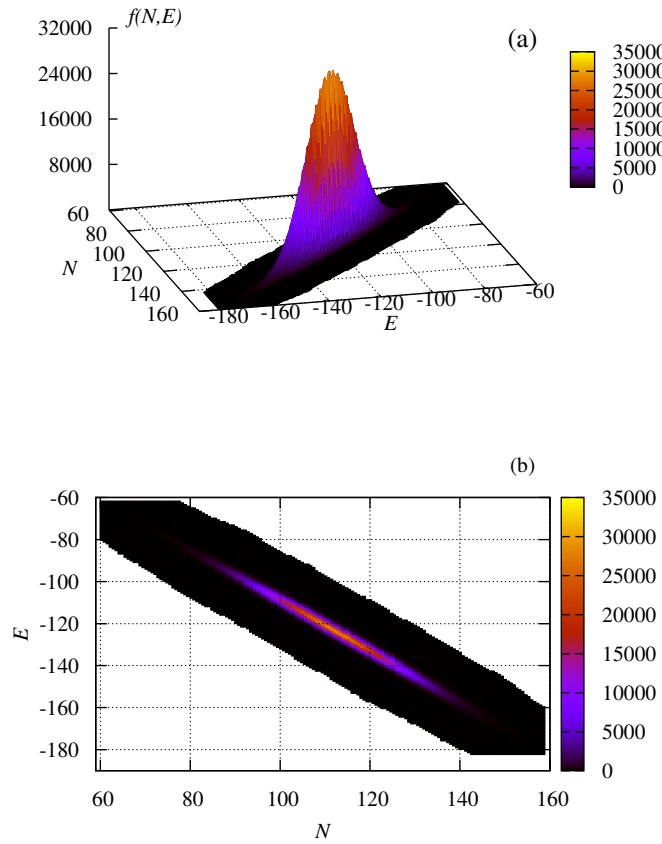


Figura 3.4 (a) Frequência com que os microestados são observados com um dado número de partículas N e energia total E . (b) Projeção no plano $N \times E$. A simulação foi realizada em condições supercríticas, $T^* = 0.08$ e $\mu^* = -1.4$, para $L^* = 12$ e $\zeta = 10$.

E sejam atingidos após um dado número de passos de simulação. No curso da simulação, podemos coletar o número de vezes que o sistema teve um dado par de valores N e E , ou frequência com que os microestados são observados, na forma de um histograma $f(N, E)$. Por exemplo, na região acima da temperatura crítica e na região de baixas densidades, onde não se esperam transições de fase, o comportamento da função $f(N, E)$ é aquele apresentado na figura 3.4. Como fixamos T e μ numa simulação em GCMC, o resultado é uma região de valores em torno dos valores mais prováveis de N e E , na forma de um único pico. Dizemos que o gráfico é **unimodal**. Da figura 3.4 vemos que enquanto a dispersão de valores em torno do valor mais provável de N é grande, a dispersão em energia não é tão grande para um dado valor de N .

Na região crítica a técnica de histogramas é ainda mais interessante, como pode ser visto na figura 3.5 para uma simulação realizada em condições críticas. Neste caso, como esperamos fortes flutuações em N (associadas à opalescência do ponto crítico) uma *única simulação* é capaz de mapear tanto a região de baixas como de altas densidade. No gráfico da frequência

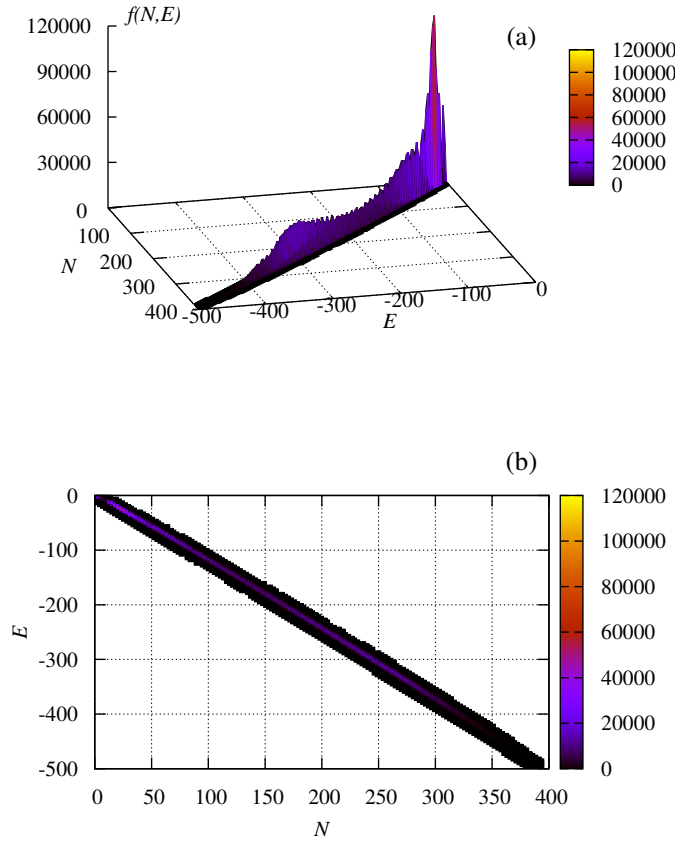


Figura 3.5 (a) Frequência com que os microestados são observados com um dado número de partículas N e energia total E . (b) Projeção no plano $N \times E$. A simulação foi realizada em condições críticas, $T_c^* = 0.04958$ e $\mu_c^* = -1.34239$, para $L^* = 15$ e $\zeta = 10$.

$f(N, E)$ isto será identificado com a existência de dois picos, em torno de dois valores mais prováveis de N . Dizemos então que o gráfico é **bimodal**, o que em simulação indica a coexistência de duas fases em equilíbrio.

Vejamos como utilizar estes histogramas de forma eficiente, a fim de obter a coexistência de fases. Como estamos simulando no ensemble grande canônico, podemos relacionar os histogramas apresentados nas figuras 3.4 e 3.5 com a probabilidade ¹ $f(N, E)$ de encontrarmos o sistema com N partículas e com energia total de configuração E , usando a relação estatística

$$f(N, E) = \frac{\Omega(N, V, E) \exp(-\beta E + \beta \mu N)}{\Xi(\mu, V, \beta)}, \quad (3.1)$$

onde $\Xi(\mu, V, \beta)$ é a grande função de partição e $\Omega(N, V, E)$ é a função de partição micro-

¹Embora estejamos usando a mesma notação, a probabilidade que estamos definindo é proporcional ao histograma representado nas figuras 3.4 e 3.5.

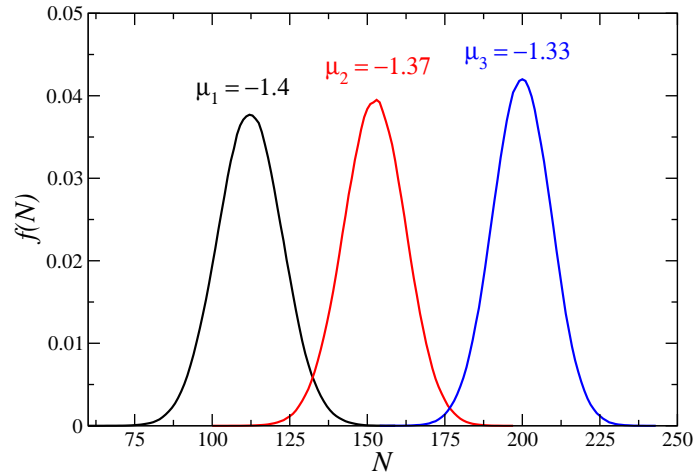


Figura 3.6 Probabilidade de ocorrência de N pares de íons para 3 valores de potencial químico do par. Todas as simulações foram realizadas para $T^* = 0.08$, $L^* = 12$ e $\zeta = 10$.

canônica, também chamada de densidade de estados. Observe que $\Xi(\mu, V, \beta)$ e $\Omega(N, V, E)$ são quantidades desconhecidas. Ainda assim, podemos usar $\Omega(N, V, E)$ para calcular a entropia S do sistema,

$$S(N, V, E)/k_B = \ln \Omega(N, V, E) = \ln f(N, E) + \beta E - \beta \mu N + \ln \Xi(\mu, V, \beta). \quad (3.2)$$

Na equação (3.2) a probabilidade $f(N, E)$ é obtida através dos histogramas coletadas durante a simulação, realizada para $\beta = 1/k_B T$ e μ . O último termo da equação (3.2), embora desconhecido, tem valor constante para cada simulação grande canônica realizada sob as condições μ, V e β , o que permite reescrever esta equação como

$$S(N, V, E)/k_B = \ln \Omega(N, V, E) = \ln f(N, E) + \beta E - \beta \mu N + C. \quad (3.3)$$

Com isto, em princípio, para as condições em que a simulação é feita, podemos ter acesso a uma informação termodinâmica importante como a entropia. Como em geral as propriedades termodinâmicas são obtidas da função entropia via derivação, como a pressão, a constante C da equação (3.3) não é um problema.

Para verificar como isto é feito, considere a projeção unidimensional da equação (3.1),

$$f(N) = \frac{Q(N, V, \beta) \exp(\beta \mu N)}{\Xi(\mu, V, \beta)}, \quad (3.4)$$

onde $Q(N, V, \beta)$ é a função de partição canônica, relacionada com a energia livre de Helmholtz através da relação

$$\beta A(N, V, \beta) = -\ln Q(N, V, \beta) = \ln f(N) - \beta \mu N + C. \quad (3.5)$$

Na figura 3.6 apresentamos alguns resultados para a probabilidade $f(N)$, equação (3.4), para uma temperatura $T^* = 0.08$, em função do número de pares N de equilíbrio, para 3 valores de

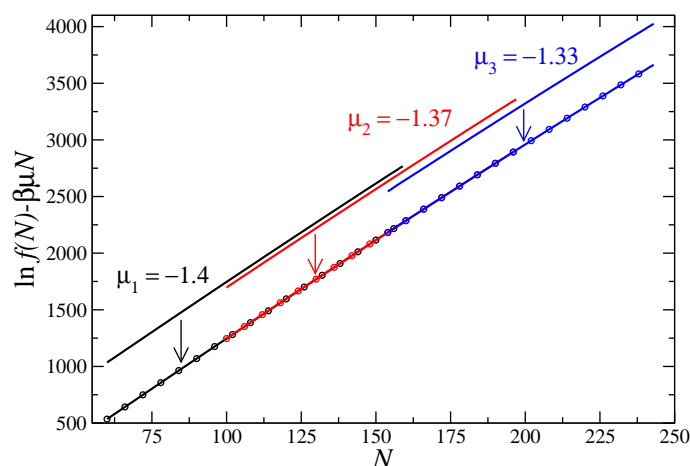


Figura 3.7 Função $\ln f(N) - \beta\mu N$ em função de N , construída a partir das curvas da figura 3.6.

potencial químico do par iônico. A curva para $\mu_1^* = -1.4$ corresponde à projeção unidimensional da figura 3.4. Usando a equação (3.5), podemos transformar as 3 curvas da figura 3.6 na energia livre de Helmholtz, a menos de uma constante. Isto é mostrado na figura 3.7. Observe que as 3 curvas têm essencialmente o mesmo comportamento, dentro da região em N que cada curva tem amostragem, diferindo entre si apenas por uma constante. Assim, podemos combinar estas 3 curvas deslocando cada uma delas por uma quantidade apropriada, quantidade esta indicada na figura 3.7 por uma seta para cada uma das curvas. O resultado é que com este procedimento obtemos uma única curva para a função $\ln f(N) - \beta\mu N$, relacionada com a energia livre de Helmholtz, que combina as amostragens, obtidas a partir de 3 simulações diferentes, sobre toda a região de N coberta por estas simulações. Observe que esta combinação só é possível se os histogramas possuem regiões em N com valores que se superpõem, como pode ser visto na figura 3.6.

3.3.1 A técnica de repesagem de histogramas

O procedimento descrito na obtenção da energia livre global da figura 3.7 parece resolver nosso problema. Entretanto, este procedimento, baseado na probabilidade $f(N)$, só permite que histogramas produzidos com a mesma temperatura sejam combinados. Seria interessante encontrar uma forma de combinação que permitisse combinar histogramas com temperaturas diferentes. Neste caso, ao invés da energia livre da equação (3.5) estaríamos usando a própria entropia definida pela equação (3.2). A questão neste caso é encontrar uma receita simples para a obtenção dos valores das constantes para que cada uma das curvas, em geral com valores diferentes de temperatura e potencial químico, seja deslocada a fim de obter uma curva global como na figura 3.7. Esta receita foi proposta por Ferrenberg e Swendsen em 1988 [48], através da chamada técnica de repesagem de histogramas ²

Na técnica proposta por Ferrenberg e Swendsen múltiplos histogramas, $i = 1, 2, \dots, R$, com

²Tradução livre do inglês *histogram reweighting*.

alguma região de superposição entre eles e todos com a mesma eficiência estatística, são combinados a partir da definição da probabilidade $\wp(N, E; \mu, \beta)$ de observarmos N partículas e energia E , definida como

$$\wp(N, E; \mu, \beta) = \frac{\sum_{i=1}^R f_i(N, E) \exp[-\beta E + \beta \mu N]}{\sum_{i=1}^R K_i \exp[-\beta_i E + \beta_i \mu_i N - C_i]}, \quad (3.6)$$

onde K_i é o número total de observações para uma dada simulação,

$$K_i = \sum_{N, E} f_i(N, E). \quad (3.7)$$

As constantes C_i , chamadas de “pesos”, são obtidas da relação

$$\exp[C_i] = \sum_E \sum_N \wp(N, E; \mu_i, \beta_i) \quad (3.8)$$

por iteração: dado um conjunto inicial de valores para os pesos C_i , as equações (3.6) e (3.8) são resolvidas por iteração até que a convergência seja obtida. Este processo iterativo de fato é um dos maiores problemas da abordagem proposta por Ferrenberg e Swendsen, pois se a superposição entre os histogramas que estão sendo combinados não for significativa, a convergência pode ser difícil (ou mesmo impossível) de ser obtida.

Uma vez obtida a convergência, a probabilidade $\wp(N, E; \mu, \beta)$ acima pode ser então utilizada para a obtenção de algumas propriedades termodinâmicas. Dentre elas, destacamos o valor médio da energia de configuração,

$$\langle U \rangle_{\mu, \beta} = \sum_E \sum_N \wp(N, E; \mu, \beta) E, \quad (3.9)$$

e a densidade média

$$\langle \rho \rangle_{\mu, \beta} = \frac{1}{V} \sum_E \sum_N \wp(N, E; \mu, \beta) N. \quad (3.10)$$

A obtenção da pressão é mais sutil, uma vez que a princípio apenas diferenças de pressão entre dois estados poderiam ser extraídas da técnica introduzida por Ferrenberg e Swendsen. Neste caso, se uma simulação for produzida nas condições (μ_1, V, β_1) e outra para (μ_2, V, β_2) , como $\beta pV = \ln \Xi$, podemos escrever

$$C_2 - C_1 = \ln \frac{\Xi(\mu_2, V, \beta_2)}{\Xi(\mu_1, V, \beta_1)} = \beta_2 p_2 V - \beta_1 p_1 V. \quad (3.11)$$

Assim, para que a pressão absoluta de uma das simulações possa ser calculada, a pressão absoluta da outra precisa ser conhecida. Isto é feito, em geral, exigindo que uma das simulações seja realizada em condições de gás ideal, onde a equação de estado é conhecida, $pV = Nk_B T$.

Outra vantagem da técnica de repesagem de histogramas é a possibilidade de extrapolação dos histogramas obtidos sob certas condições termodinâmicas. Por exemplo, se uma simulação

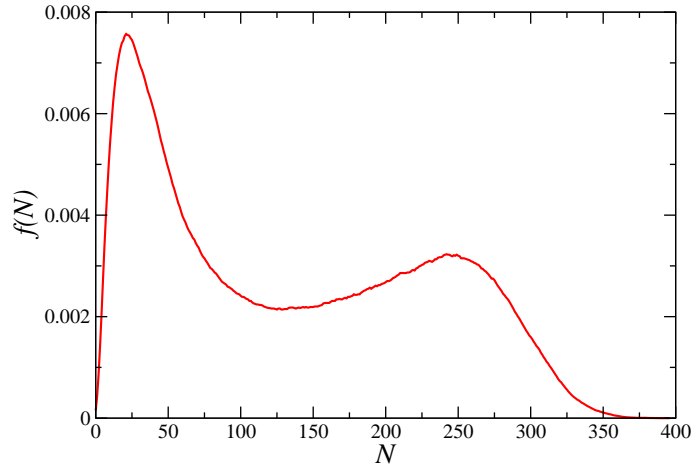


Figura 3.8 Probabilidade de ocorrência de N pares de íons sob condições críticas, $T_c^* = 0.04958$ e $\mu_c^* = -1.34239$, para $L^* = 15$ e $\zeta = 10$.

foi executada sob as condições (T, μ) e o correspondente histograma $f(N, E; \beta, \mu)$ foi coletado, o histograma $f'(N, E; \beta', \mu')$, associado a um novo estado com temperatura T' e potencial químico μ' , poderá ser obtido de $f(N, E; \beta, \mu)$ por reescala, sem a necessidade de realizarmos uma nova simulação, usando a relação

$$\frac{f'(N, E; \beta', \mu')}{f(N, E; \beta, \mu)} = \exp[-(\beta' - \beta)E + (\beta' \mu' - \beta \mu)N]. \quad (3.12)$$

Evidentemente, esta extrapolação só fará sentido se o estado (T', μ') não for muito longe do estado (T, μ) , onde a simulação foi realizada. Nas figuras 3.4 e 3.6 a extrapolação será possível em torno dos picos dos histogramas. Em particular, na região crítica isto se tornará ainda mais poderoso, uma vez que as flutuações em N permitirão a extrapolação para um espectro maior de número de partículas, como pode ser visto na figura 3.5.

3.3.2 A coexistência de fases vista através da técnica de histogramas

Quando a temperatura é reduzida para valores próximos da temperatura crítica, como na figura 3.5, o histograma torna-se bimodal. Dois picos são produzidos em torno dos valores de densidades correspondentes às duas fases termodinâmicas que coexistem. No caso do gás de Coulomb em condições de *bulk*, ou modelo RPM, que estamos analisando, estes dois picos mostram-se extremamente assimétricos, com o pico de baixa densidade com uma altura muito maior do que a fase de densidade mais alta. Esta é uma característica do modelo RPM, originada da falta de simetria da coexistência de fases, como discutido no capítulo 1. No caso de fluidos dominados por interações de curto alcance, como é o caso do fluido Lennard-Jones, tal assimetria não é observada. Neste caso, num gráfico similar ao da figura 3.5, teríamos dois picos com a mesma altura.

Da mesma forma que na figura 3.6, uma projeção unidimensional do gráfico da figura 3.5 também seria bimodal. Dada a grande flutuação em densidade que é esperada sob condições

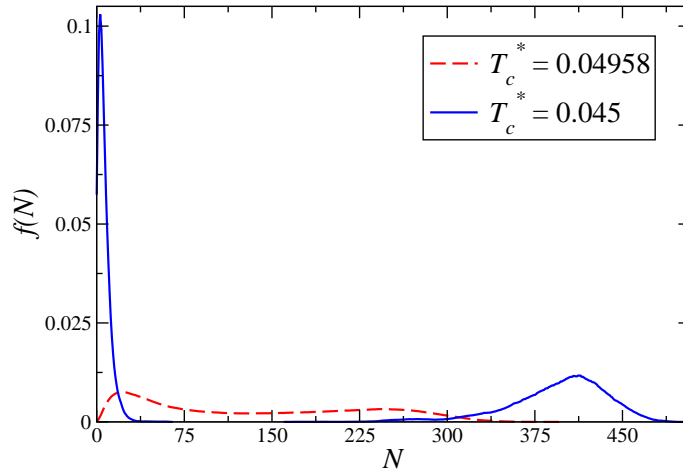


Figura 3.9 Probabilidade de ocorrência de N pares de íons sob condições críticas e sub-críticas. As simulações foram realizadas para $L^* = 15$ e $\zeta = 10$.

críticas, esta bimodalidade é associada com uma larga região em valores de N em que o histograma $f(N)$ produzirá valores não nulos ³. A projeção unidimensional deste histograma crítico é apresentado na figura 3.8. Nesta figura, a profundidade do mínimo local que separa os picos está associada com o custo energético exigido pela formação da interface entre as duas fases que coexistem [49]. Embora no ponto crítico esta interface não exista, como a simulação é realizada para um tamanho de caixa de simulação finito, se espera a formação de uma interface, mesmo para uma boa estimativa do ponto crítico.

Abaixo de T_c se espera uma transição de fase descontínua (ou de primeira ordem) do tipo gás-líquido. Na formulação de histogramas, isto é representado pela existência de dois picos bem definidos e, para $T \ll T_c$, bem separados em valores de N . Cada um dos picos representará uma das fases em coexistência, como mostrado na figura 3.9. Assim, como estes dois picos não apresentam regiões de superposição, a combinação dos histogramas através da técnica de Ferrenberg e Swendsen não é possível. Isto só será possível se adicionarmos um histograma que contenha amostragem nas duas regiões de valores de N , como é o caso de um histograma produzido em condições críticas, como aquele da figura 3.8. Na figura 3.9 este histograma crítico é representado pela linha tracejada. Observe que agora os dois picos que representam as fases de gás e de líquido, ambos produzidos de forma independente com a mesma temperatura $T^* = 0.045$, estão conectados através do histograma crítico. Neste caso, a técnica de Ferrenberg e Swendsen de repesagem de histogramas torna-se novamente possível.

A figura 3.9 apresenta uma característica importante para o caso sub-crítico ($T^* = 0.045$), onde a coexistência de duas fases é esperada. A forte histerese que é esperada para $T^* = 0.045$ impede que uma simulação iniciada com zero partículas na caixa de simulação produza o pico de alta densidade (ou alto valor de N). Neste caso, o valor de equilíbrio será o de baixo N . Para que o pico em N grande seja observado, a simulação deverá ser iniciada a partir de uma configuração contendo um número elevado de N , produzida por exemplo para uma temperatura

³As flutuações em E não são tão acentuadas, para cada valor de N , como pode ser visto na 3.5.

supercrítica, como as da figura 3.4. Para encontrarmos o valor de potencial químico para o qual a coexistência entre as duas fases é verificada, mais uma vez usamos as condições clássicas de equilíbrio de fases: igualdade da temperatura, potencial químico e pressão. As duas primeiras condições são satisfeitas por definição, já que na figura 3.9 as simulações de pequeno e alto valores de N foram realizadas para a mesma temperatura e potencial químico ($\mu^* = -1.3375$). A igualdade na pressão para as duas fases é obtida através do seguinte procedimento. Primeiro, a grande função de partição está relacionada com a pressão do sistema através da relação

$$\Xi(\mu, V, \beta) = \exp[\beta pV] = \text{Tr} \exp[-\beta E + \beta \mu N], \quad (3.13)$$

onde o traço é realizado somando sobre todos os valores de N e integrando sobre todas as configurações com energia E . Segundo, se calcularmos separadamente a área sob cada um dos dois picos da figura 3.9, em vista da equação (3.13), veremos que a integral realizada sobre $f(N)$ será proporcional à pressão do sistema. Assim, usando a técnica de Ferrenberg e Swendsen podemos combinar os histogramas da figura 3.9, inclusive o histograma crítico, a fim de obter o valor do potencial químico para o qual as áreas sob os dois picos são iguais, ou seja, o potencial químico de coexistência. Este procedimento é mais eficiente para temperaturas bem abaixo de T_c , quando os dois picos que representam as fases em coexistência estão suficientemente separados. À medida que a temperatura se aproxima do valor crítico, este distanciamento se reduz e o cálculo das áreas sob cada um dos picos fica mais difícil. Assim, para a região crítica precisamos que uma outra forma de estudo, como é o caso da técnica introduzida por Bruce e Wilding [50], que descrevemos a seguir.

3.4 Determinação e caracterização do ponto crítico

Nesta seção descreveremos uma das técnicas de caracterização da região crítica que usaremos nesta dissertação. Esta técnica, introduzida por Bruce e Wilding em 1992 [50], propõe a correção da falta de simetria entre as fases na coexistência para fluidos em geral. Esta ausência de simetria refere-se à analogia entre fluidos e sistemas magnéticos, como o modelo de Ising, onde se espera uma simetria do tipo partícula-buraco. Como o estudo da região crítica para o modelo de Ising está bem definida, através das técnicas de escala de tamanho finito e do grupo de renormalização, a ideia introduzida por Bruce e Wilding é exatamente aproveitar este conhecimento e estendê-lo para o estudo da criticalidade em fluidos contínuos.

Na abordagem de Bruce e Wilding [50] é introduzido um parâmetro de ordem M , proporcional ao número N de partículas e a energia total E da configuração, ou seja,

$$M \propto N - sE, \quad (3.14)$$

onde s é o chamado parâmetro de mistura. O valor deste parâmetro está diretamente relacionado com o desvio em relação ao comportamento do tipo Ising. Se usarmos argumentos da teoria de escala, veremos que a distribuição de probabilidade normalizada associada ao operador M no ponto crítico, $P(M)$, terá uma forma universal [51]. Esta forma universal está associada com a chamada classe de universalidade da região crítica, definida basicamente pelo tipo de interação microscópica presente no sistema. Para sistemas dominados por interações de curto alcance,

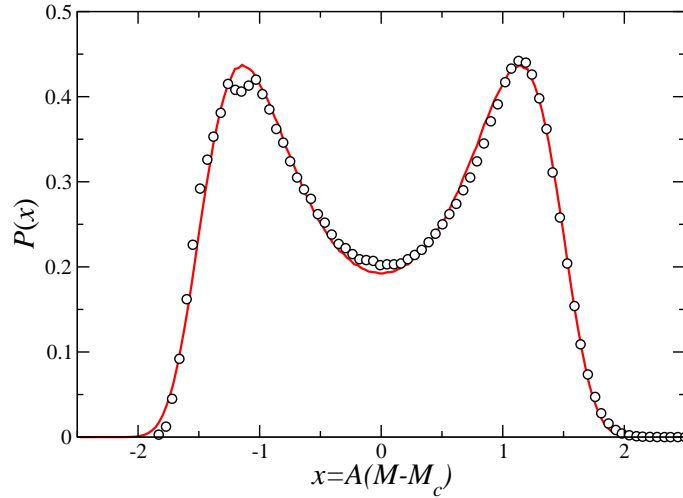


Figura 3.10 Comparação entre a distribuição de probabilidade $P(x)$, obtida por simulação, e a curva universal (linha sólida) para o modelo de Ising em 3 dimensões [52]. As simulações foram realizadas para $L^* = 15$ e $\zeta = 10$.

como é o caso dos potenciais do tipo Lennard-Jones e poço quadrado, a classe de universalidade é do tipo Ising em 3 dimensões [50]. Assim, a abordagem de Bruce e Wilding consiste em obter a distribuição $P(M)$ através de simulação GCMC e compará-la com a distribuição associada a uma dada classe de universalidade.

No caso do modelo RPM para o gás de Coulomb em condições de *bulk*, como a classe de universalidade parece ser do tipo Ising em 3 dimensões, como discutido no capítulo de introdução desta dissertação, o procedimento a ser seguido para a determinação do ponto crítico consiste em comparar $P(M)$ obtido por simulação com esta distribuição. Para isto, iniciamos estimando a localização do ponto crítico, através de simulações curtas, até que a distribuição $f(N)$ assumira a forma bimodal, como discutido na seção anterior para a técnica de histogramas. Uma vez obtida esta localização, diversas simulações longas são realizadas, a fim de coletar histogramas $f(N, E)$ nesta região. Usando a técnica de repesagem de histogramas de Ferrenberg e Swendsen, combinamos estes histogramas, ajustando os valores do potencial químico, da temperatura e do parâmetro de mistura s da equação (3.14), a fim de obter o melhor ajuste da distribuição $P(M)$ com a curva universal para a criticalidade do tipo Ising em 3 dimensões. O resultado deste procedimento é apresentado na figura 3.10. Nesta figura, a curva universal associada ao modelo de Ising em 3 dimensões foi obtida por Tsypin e Blöte em 2000 [52]. Na figura 3.10 a constante A não é universal. Seu valor, juntamente com o valor crítico do parâmetro de ordem, M_c , são ajustados de tal forma que o parâmetro $x = A(M - M_c)$ tenha média zero e variância 1.

Uma vez obtidas as estimativas de T_c e ρ_c pelo procedimento acima, válidas para um dado valor de L , o tamanho da caixa de simulação, precisamos encontrar os limites de $L \rightarrow \infty$, ou

seja, $T_c(\infty)$ e $\rho_c(\infty)$. Para este fim, usamos as relações de escala

$$T_c(L) - T_c(\infty) \propto L^{-(\theta+1)/\nu} \quad (3.15)$$

$$\rho_c(L) - \rho_c(\infty) \propto L^{-(1-\alpha)/\nu}, \quad (3.16)$$

onde θ , ν e α são os expoentes críticos, associados, respectivamente, à correção de escala, comprimento de correlação e divergência no calor específico. Para a classe de universalidade associada ao modelo de Ising em 3 dimensões, $(\theta, \nu, \alpha) \approx (0.54, 0.629, 0.113)$ [53].

É importante ressaltar que a abordagem de Bruce e Wilding não é a única, ou mesmo a mais precisa, técnica de localização e caracterização de pontos críticos. No caso do modelo RPM em condições de *bulk*, a técnica de Bruce e Wilding tem sido usada para a localização do ponto crítico, tomando como fato a classe de universalidade do tipo Ising tridimensional. Desvios desta classe seriam vistos na figura 3.10 como um ajuste ruim à curva universal. Neste caso, os valores dos expoentes críticos não seriam possíveis de serem obtidos. Para este fim, técnicas alternativas de determinação de pontos críticos, como os cumulantes de Binder seriam necessários [49, 54]. Nesta dissertação usaremos apenas a técnica de Bruce e Wilding para a caracterização do ponto crítico do fluido carregado dentro do meio poroso.

Fluido iônico num meio poroso

Neste capítulo iremos aplicar as técnicas descritas nos capítulos anteriores ao estudo de um fluido iônico confinado dentro de uma estrutura porosa. Nossa intenção é descrever as mudanças que tal fluido irá apresentar, quando comparadas com as condições de *bulk*. Iniciaremos discutindo a forma como a estrutura porosa é construída, definindo suas características e a forma como interage com as partículas do fluido. Em seguida, apresentaremos os nossos resultados para diversas situações propostas. Todas as simulações neste capítulo foram realizadas com as técnicas descritas nos capítulos anteriores, com um parâmetro de discretização da caixa de simulação $\zeta = 10$, uma vez que este valor produziu essencialmente o resultado do contínuo em condições de *bulk*.

4.1 A estrutura porosa

Para simular a condição de um fluido qualquer confinado dentro de uma estrutura porosa, precisamos inicialmente caracterizar tal estrutura. Na literatura de sistemas confinados, o meio poroso é também chamado de matriz porosa. No nosso sistema de estudo, essa matriz porosa tem as seguintes características:

1. É composta por N_p esferas rígidas de diâmetro σ , o mesmo usado para as cargas positivas e negativas do fluido.
2. As partículas que definem a matriz porosa não tem carga elétrica. A única interação com as partículas do fluido é aquela de volume excluído, como o potencial de caroço duro usado no modelo RPM, equação (2.2).
3. As partículas da matriz porosa são fixas e distribuídas de forma completamente aleatória dentro da caixa de simulação. Não estamos interessados neste trabalho na possibilidade da matriz porosa ter alguma estrutura ordenada [9].

Definida desta forma, a matriz porosa tem como função definir regiões da caixa de simulação proibidas para colocação das cargas do fluido, quando usamos as técnicas de simulação grande canônica. A caracterização da matriz porosa pode ser feita em termos da fração de volume ocupada pelas suas N_p partículas,

$$\eta = \frac{\pi N_p}{6 V} \sigma^3, \quad (4.1)$$

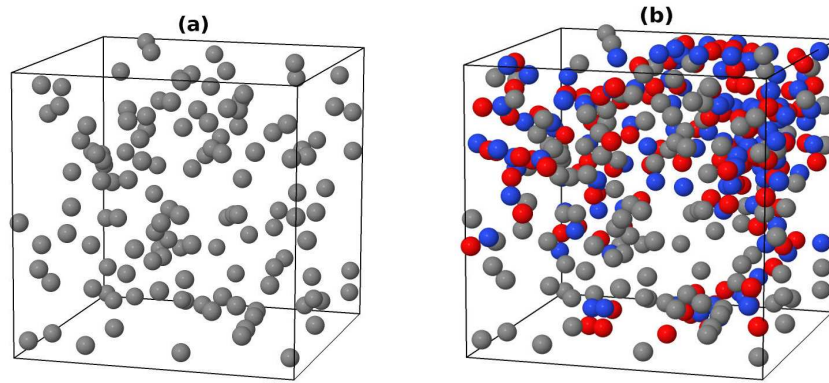


Figura 4.1 Representação da caixa de simulação com (a) apenas a matriz porosa (esferas cinzas) e (b) a matriz porosa confinando o fluido iônico (esferas vermelhas e azuis).

onde $V = L^3$ é o volume da caixa de simulação ou, em termos da chamada **porosidade** P que caracteriza o espaço disponível para a colocação das partículas do fluido,

$$P = 1 - \eta . \quad (4.2)$$

Assim, em termos da porosidade P , as condições de *bulk* correspondem à $P = 1$. Nossa intenção é diminuir o valor de P , a fim de verificar as mudanças observadas no comportamento de fase do fluido iônico.

Nas figuras 4.1 (a) e (b) são apresentadas uma matriz porosa pura e com o fluido, respectivamente, para uma porosidade $P = 0.98$. Embora tal valor de porosidade não seja muito diferente das condições de *bulk* ($P = 1$), a presença das esferas que definem a matriz porosa diminui o volume disponível para o fluido carregado. Na figura 4.1 as duas estruturas foram produzidas com $N_p = 129$, distribuídas de forma aleatória numa caixa de simulação cúbica de lado $L^* = 15$. Assim, a fração de volume ocupada pelas N_p esferas da matriz é de $\eta \approx 0.02$, ou $P = 0.98$. Nas nossas simulações usamos valores de porosidade entre $P = 0.99$ e $P = 0.90$. Do ponto de vista experimental, podemos obter porosidades similares para aerogéis de sílica [8].

Outra característica importante da matriz porosa diz respeito à possibilidade de obtermos diferentes estruturas para um mesmo valor da porosidade P . A distribuição dos espaços livres (chamados na literatura de *voids*) será distinta toda vez que tentarmos produzir a matriz porosa. Assim, a fim de verificar o impacto da presença da matriz porosa sobre as propriedades termodinâmicas do fluido iônico, estas propriedades serão calculadas fazendo médias sobre diferentes realizações da matriz porosa. Para os casos de porosidades elevadas usamos 5 (cinco) realizações, construídas de forma independente. Para as porosidades menores, apenas uma realização.

4.2 Comportamento de fase para altas porosidades

Iniciamos a apresentação dos nossos resultados para valores de porosidades elevados. A ideia é usar o conhecimento do comportamento de fase do sistema em condições de *bulk* ($P = 1$) e, gradativamente, reduzir o valor da porosidade P . Como para o análogo sem cargas, conforme

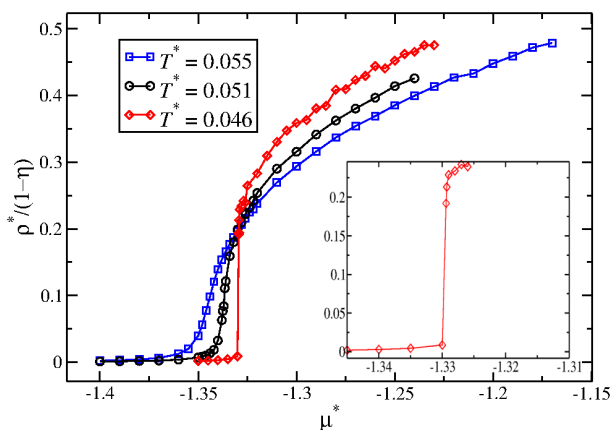


Figura 4.2 Isothermas de adsorção para um fluido iônico confinado para uma porosidade $P = 0.99$. As simulações foram realizadas para $L^* = 10$. No quadro inserido mostramos uma ampliação da isoterma $T^* = 0.046$, onde se observa uma transição descontínua em densidade.

discutido na introdução desta dissertação, verificou-se uma redução nos valores da temperatura e densidade críticas, quando o fluido foi confinado numa matriz porosa [4, 6, 7, 8, 9], imaginamos o mesmo efeito para o fluido RPM. Assim, iniciamos nossa análise na região próxima da temperatura crítica do sistema em condições de *bulk*, $T_c^* \approx 0.05$, reduzindo gradativamente a temperatura.

4.2.1 Porosidade $P = 0.99$

Para obter este valor de porosidade $P = 0.99$ (ou fração de volume $\eta \approx 0.0099$) utilizamos diversos tamanhos de caixas de simulação e números de partículas para a matriz porosa, tais como: $L^* = 10$ e $N_p = 19$, $L^* = 15$ e $N_p = 64$, $L^* = 18$ e $N_p = 111$ e $L^* = 22$ e $N_p = 203$. Estes diversos valores foram usados nas diferentes situações de estudo. Em particular, para a caracterização da região crítica usamos os 3 maiores valores de L . Começamos a análise numa temperatura $T^* = 0.055$, como mostrado na figura 4.2. Para esta temperatura, o comportamento da isoterma de adsorção à medida que o valor do potencial químico dos pares iônicos é alterado, desde os valores do limite de gás ideal, $\mu \rightarrow \infty$, até a região em que o fluido torna-se mais denso, mostra um caminho reversível, sem indicação alguma de uma transição de fase. Este comportamento persiste para $T^* = 0.051$. A densidade reduzida na figura 4.2 é dividida por $P = 1 - \eta$, para que possa ser comparada com o valor de *bulk*.

Para $T^* = 0.046$, por outro lado, observamos uma mudança significativa. Para um dado valor de potencial químico verificamos um “salto” entre dois valores de densidades, para um mesmo valor de potencial químico, evidenciando a existência de uma transição descontínua ou de primeira ordem. Conforme discutido no capítulo anterior, a verificação do valor do potencial químico e das densidades na coexistência através da figura 4.2 não é precisa. Técnicas como da repesagem de histogramas tornam-se necessárias.

Usando a técnica de histogramas de Ferrenberg e Swendsen, discutida no capítulo anterior, a coexistência observada para $T^* = 0.046$ será representada pela existência de dois picos (com-

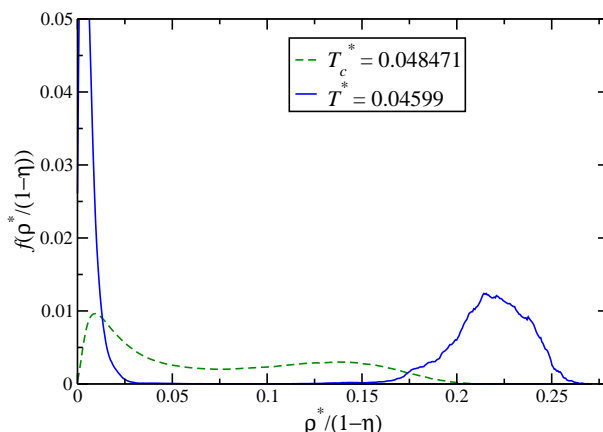


Figura 4.3 Histogramas mostrando a probabilidade $f(\rho^*/(1-\eta))$ em função da densidade $\rho^*/(1-\eta)$ de partículas para $L^* = 15$ e $P = 0.99$. A linha cheia mostra picos relacionados às fases de baixas e altas densidades. A linha tracejada representa um histograma crítico, com superposição simultânea entre essas duas fases termodinâmicas.

portamento bimodal) na distribuição $f(\rho^*/(1-\eta))$, como mostrado na figura 4.3, tal que o valor do potencial químico na coexistência é tal que a área sob os dois picos é a mesma. Pelos valores das densidades na coexistência observados, verificamos que a temperatura crítica deve estar acima deste valor. É o que se observa para $T^* \approx 0.0485$, onde a comportamento bimodal torna-se claramente crítico. Observe que os histogramas destas duas temperaturas apresentam claramente regiões de superposição, permitindo que as regiões de baixas e altas densidades possam ser combinados através da técnica de repesagem de histogramas. Esta técnica pode ser usada, por exemplo, para a obtenção da curva de coexistência para $P = 0.99$. Antes disto, vejamos a determinação e caracterização do ponto crítico.

Para obter e caracterizar o ponto crítico gás-líquido, usamos a técnica de Bruce e Wilding [50], discutida no capítulo anterior. Para isto, simulamos 3 tamanhos de caixa de simulação: $L^* = 15, 18$ e 22 . A escolha destes 3 tamanhos é a mesma do fluido em condições de *bulk*, pois como a densidade da fase de gás é muito baixa, o uso de um número maior de partículas é essencial para a caracterização do ponto crítico. No procedimento de Bruce e Wilding, a função distribuição de probabilidade $P(x)$ associada ao parâmetro $x = A(M - M_c)$, onde $M \propto N - sE$ é o parâmetro de ordem do sistema, é comparada com a função distribuição associada com a classe de universalidade do modelo de Ising em 3 dimensões [52]. Na figura 4.4 apresentamos esta comparação para os 3 tamanhos simulados. Podemos notar que nos 3 casos existe uma grande concordância com a curva universal do tipo Ising. Assim, podemos dizer que para $P = 0.99$ o sistema apresenta classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões.

No procedimento de Bruce e Wilding variamos T_c , μ_c e o parâmetro de mistura s a fim de que a comparação entre $P(x)$, obtido por simulação, e a curva universal do tipo Ising tenha o menor desvio possível. Assim, para cada realização da matriz porosa estimamos o valor de T_c , μ_c , ρ_c e s seguindo esta receita. Na tabela 4.1 apresentamos a média de cada uma destas quantidades sobre 5 realizações independentes da matriz porosa, todas com o mesmo valor de porosidade P . Quando comparado com os valores do análogo em condições de *bulk*,

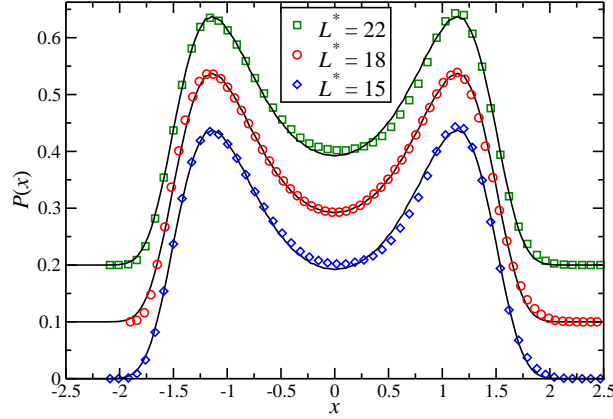


Figura 4.4 Comparação entre a função distribuição de probabilidades $P(x)$, obtidas por simulações para 3 tamanhos L^* , e a curva universal para o modelo de Ising em 3 dimensões (linha cheia) [52]. A porosidade para as simulações é de $P = 0.99$. As curvas foram deslocadas para facilitar a visualização.

$T_c^* = 0.04958$ e $\rho_c^* = 0.08$ para $L_c^* = 15$, $T_c^* = 0.04955$ e $\rho_c^* = 0.08$ para $L_c^* = 18$ e $T_c^* = 0.04945$ e $\rho_c^* = 0.08$ para $L_c^* = 22$ [23], vemos que o confinamento numa matriz porosa reduz a temperatura e a densidade críticas, mesmo para um valor de porosidade tão próximo do limite de *bulk* $P = 1$. Esta redução é mais significativa para a densidade crítica, uma vez que as flutuações em densidade são mais acentuadas e o efeito do confinamento parece ter um impacto mais acentuado.

L^*	T_c^*	μ_c^*	$\rho_c^*/(1-\eta)$	$-s$
15	0.04848(6)	-1.3337(2)	0.0735(8)	0.746(4)
18	0.0482(2)	-1.3336(3)	0.071(2)	0.750(7)
22	0.0480(2)	-1.3330(3)	0.070(3)	0.75(2)

Tabela 4.1 Valores críticos dos parâmetros de um fluido iônico confinado com $P = 0.99$. Cada um dos valores foi calculado pela média sobre 5 realizações independentes da matriz porosa confinante. O erro é indicado entre parênteses.

Podemos usar os resultados da tabela 4.1 para estimar os valores críticos da temperatura e densidade no limite termodinâmico, ou seja, $L \rightarrow \infty$. Isto é feito usando as relações de escala

$$T_c(L) - T_c(\infty) \propto L^{-(\theta+1)/\nu} \quad \text{e} \quad \rho_c(L) - \rho_c(\infty) \propto L^{-(1-\alpha)/\nu}, \quad (4.3)$$

onde θ , ν e α são os expoentes críticos, que para a classe de universalidade Ising em 3 dimensões têm como valores $(\theta, \nu, \alpha) \approx (0.54, 0.629, 0.113)$ [53]. Na figura 4.5 apresentamos o comportamento da temperatura e densidade críticas em função do tamanho do sistema, usando as relações de escala (4.3). Fazendo uma regressão linear simples sobre os pontos apresentados nas duas figuras, obtemos como estimativas para os valores no limite termodinâmico $T_c^*(\infty) = 0.0477$ e $\rho_c^*(\infty)/(1-\eta) = 0.0657$.

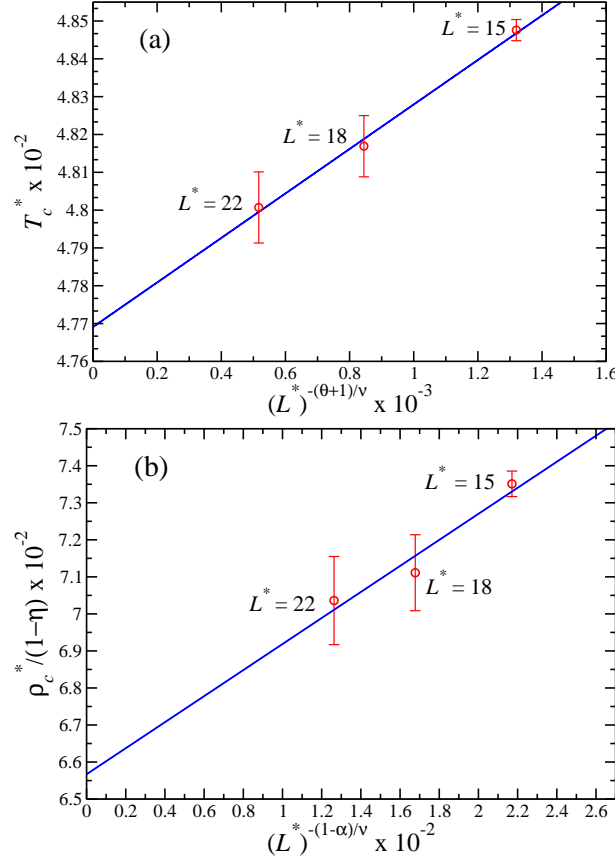


Figura 4.5 Comportamento da (a) temperatura e (b) densidade críticas com o tamanho linear do sistema, utilizando a relação de escala (4.3). A porosidade é $P = 0.99$. A linha sólida representa a regressão linear dos 3 pontos de simulação.

Outra propriedade que podemos analisar diz respeito à estrutura espacial do fluido iônico dentro da matriz porosa. Faremos isto através do estudo da função distribuição de pares, $g_{\alpha\beta}(r)$, para um par $\alpha\beta$ de íons do fluido. A receita que iremos usar envolve a definição proposta por Theodorou e Suter [55], que pode ser resumida da seguinte forma: se $N_{\alpha\beta}^{(i)}$ é o número de pares $\alpha\beta$ numa distância dentro do intervalo (r_{i-1}, r_i) , $N_{\alpha\beta}$ é o número total de pares $\alpha\beta$ e V é o volume total do sistema, o valor de $g_{\alpha\beta}$ no intervalo (r_{i-1}, r_i) será dado por

$$g_{\alpha\beta}^{(i)} = \frac{V}{V(r_i) - V(r_{i-1})} \frac{N_{\alpha\beta}^{(i)}}{N_{\alpha\beta}}. \quad (4.4)$$

A equação acima basicamente classifica os pares $\alpha\beta$ de acordo com a distância entre as partículas dentro do par. Isto é feito para cada uma das α partículas do sistema, verificando todas as β partículas que estão a uma dada distância r_i , classificando estes pares dentro de esferas concêntricas de largura $\Delta r_i = r_i - r_{i-1}$. Definida desta forma, a função $g_{\alpha\beta}$ não tem um limite superior definido. O termo $V(r_i) - V(r_{i-1})$ na equação (4.4) acima é exatamente o volume destas esferas

concêntricas. Nas nossas simulações usamos $\Delta r_i = 0.02$ (em unidades de σ , o diâmetro dos íons + e -). Para o nosso sistema em estudo, estamos interessados nos pares ++, +- e --. Na figura 4.6 apresentamos a função distribuição de pares, para uma simulação em condições críticas para $L^* = 15$, usando os valores de T_c e μ_c mostrados na tabela 4.1. Quando

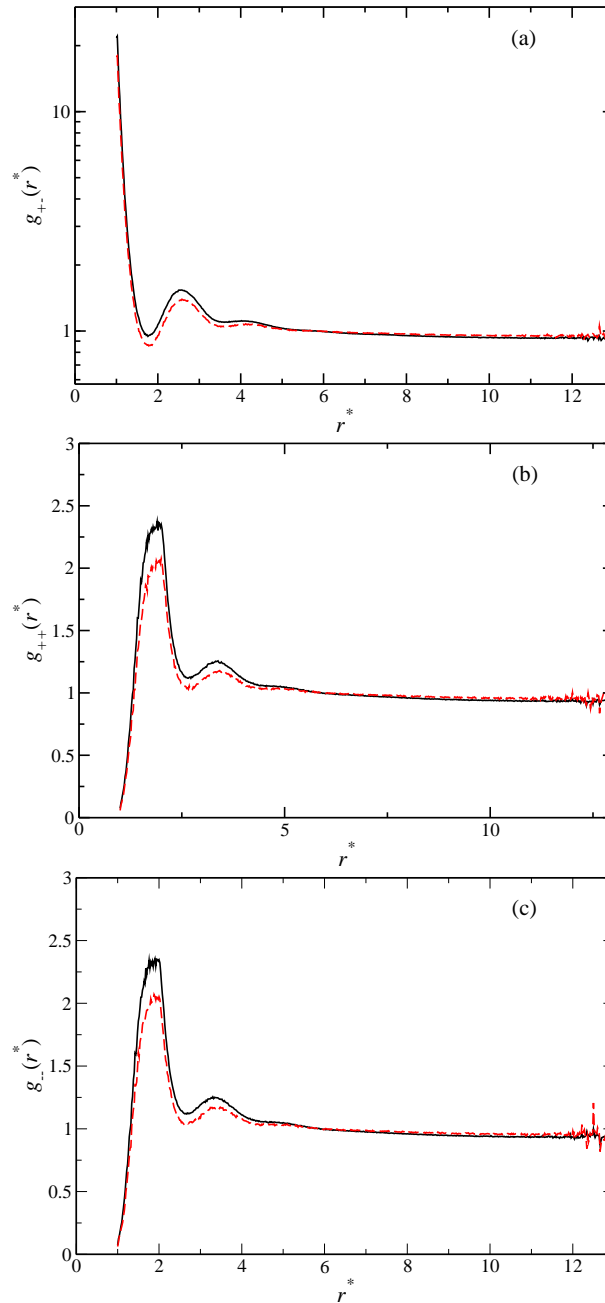


Figura 4.6 Função distribuição de pares iônicos (a) cátion-ânion, (b) cátion-cátion e (c) ânion-ânion, definida pela equação (4.4), comparada com o caso em condições de *bulk* (linha tracejada). A porosidade é $P = 0.99$ e a simulação foi realizada com $L^* = 15$, usando os parâmetros críticos da tabela 4.1.

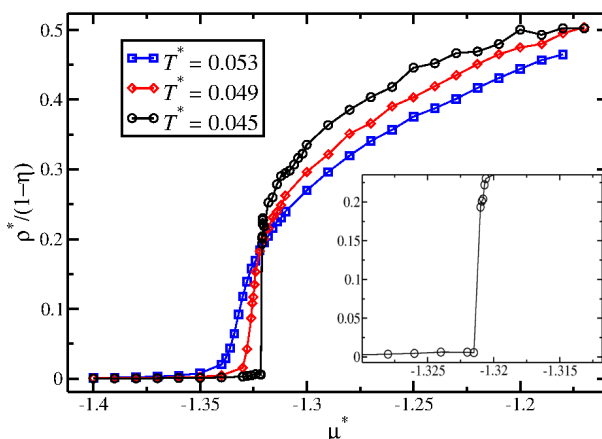


Figura 4.7 Isotermas de adsorção para um fluido iônico confinado para uma porosidade $P = 0.98$. As simulações foram realizadas para $L^* = 10$. No quadro inserido mostramos uma ampliação da isoterma $T^* = 0.045$, onde se observa uma transição descontínua em densidade.

comparadas com as $g_{\alpha\beta}$ obtidas para um fluido iônico em condições de *bulk* (curvas tracejadas na figura 4.6) vemos que o confinamento dentro da estrutura porosa reforça a atração entre os cátions e ânions, como era de se esperar. Mesmo para as funções de pares com íons de mesma carga observamos este efeito, como pode ser visto na figuras 4.6 (b) e (c).

4.2.2 Porosidade $P = 0.98$

Reduzimos agora a porosidade para $P = 0.98$. Como no caso anterior, iniciamos nossa pesquisa pela presença de uma histerese, a fim de localizar a transição gás-líquido. A melhor opção é usar a temperatura crítica obtida para o caso $P = 0.99$ como ponto de partida. Isto é mostrado na figura 4.7. Claramente vemos a presença de uma transição descontínua para uma temperatura ainda menor do que no caso anterior. Esta observação reforça a interpretação de que a matriz porosa reduz o valor da temperatura crítica. Os valores de densidade na coexistência novamente são difíceis de obter simplesmente da figura 4.7.

Para este fim, podemos usar a técnica de histogramas, onde a coexistência será representada pelo comportamento bimodal da figura 4.8. Na mesma figura incluímos um histograma obtido de uma simulação crítica, que para a porosidade $P = 0.98$ parece estar em torno de $T_c^* \approx 0.047$. Novamente, a combinação destes dois histogramas através da técnica de Ferrenberg e Swendsen permite que a termodinâmica do sistema seja obtida, desde a região de baixas densidades até a região de densidades intermediárias.

Para obter e caracterizar precisamente o ponto crítico associado à transição gás-líquido usamos a metodologia de Bruce e Wilding, supondo mais uma vez que o fluido confinado pertence à classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões. O resultado deste procedimento está apresentado na figura 4.9. Quando comparada com a figura 4.4 para o caso $P = 0.99$, vemos algumas diferenças importantes para o menor tamanho simulado, $L^* = 15$. Para a porosidade $P = 0.98$ a concordância da distribuição $P(x)$ com a curva universal do tipo Ising não é tão boa

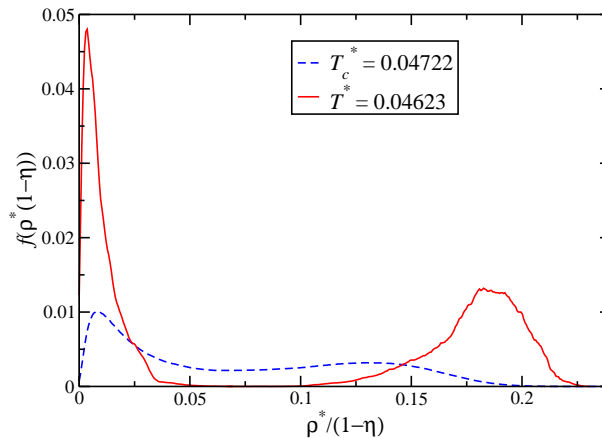


Figura 4.8 Histogramas mostrando a probabilidade $f(\rho^*/(1-\eta))$ em função da densidade $\rho^*/(1-\eta)$ de partículas para $L^* = 15$ e $P = 0.98$. A linha cheia mostra picos relacionados às fases de baixa e alta densidades. A linha tracejada representa um histograma crítico, com superposição simultânea entre essas duas fases termodinâmicas.

para $x < -1$, região tipicamente de valores pequenos de densidades. Isto é uma consequência do valor de densidade crítica menor do que para o caso $P = 0.99$, implicando em baixa estatística para a região de baixas densidades para $L^* = 15$. Para os dois maiores tamanhos usados a concordância é excelente, uma indicação clara que para a porosidade $P = 0.98$ o sistema tem classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões.

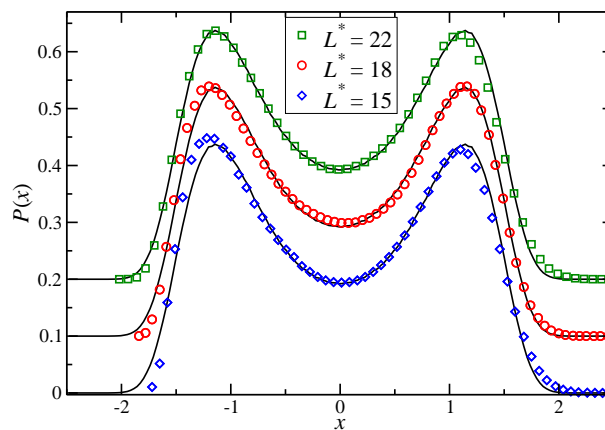


Figura 4.9 Comparação entre a função distribuição de probabilidades $P(x)$, obtidas por simulações para 3 tamanhos L^* , e a curva universal para o modelo de Ising em 3 dimensões (linha cheia). A porosidade para as simulações é de $P = 0.98$. As curvas foram deslocadas para facilitar a visualização.

Como no caso anterior, usamos o procedimento de Bruce e Wilding para 5 realizações independentes da matriz porosa, a fim de verificar o efeito desta estrutura. Na tabela 4.2 apresentamos os parâmetros críticos obtidos das médias sobre estas 5 realizações. Os valores de

L^*	T_c^*	μ_c^*	$\rho_c^*/(1-\eta)$	$-s$
15	0.0474(2)	-1.3245(3)	0.069(2)	0.751(4)
18	0.04696(2)	-1.3241(4)	0.068(3)	0.753(4)
22	0.0470(2)	-1.3236(2)	0.066(1)	0.758(5)

Tabela 4.2 Valores críticos dos parâmetros de um fluido iônico confinado com $P = 0.98$. Cada um dos valores foi calculado pela média sobre 5 realizações independentes da matriz porosa confinante. O erro é indicado entre parênteses.

temperatura e densidade críticas indicam claramente uma redução a medida que a porosidade diminui. Com os valores da tabela 4.2, podemos estimar o limite termodinâmico para a temperatura e densidade críticas, usando as relações de escala equação (4.3). Isto é apresentado na figura 4.10. Fazendo uma regressão linear simples sobre os pontos apresentados nas duas

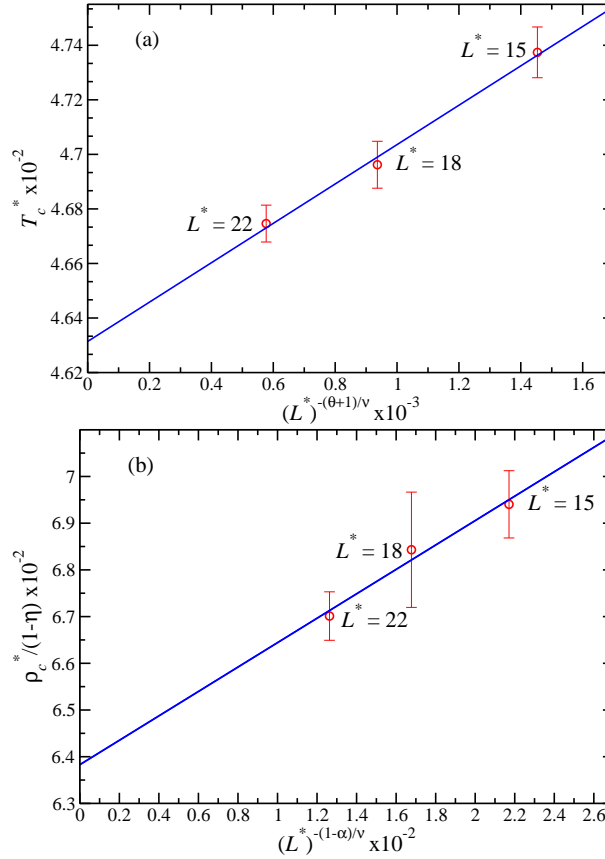


Figura 4.10 Comportamento da (a) temperatura e (b) densidade críticas com o tamanho linear do sistema, utilizando a relação de escala (4.3). A porosidade é $P = 0.98$. A linha sólida representa a regressão linear dos 3 pontos de simulação.

figuras, obtemos como estimativas $T_c^*(\infty) = 0.0463$ e $\rho_c^*(\infty)/(1-\eta) = 0.0638$, abaixo do valor

obtido para $P = 0.99$.

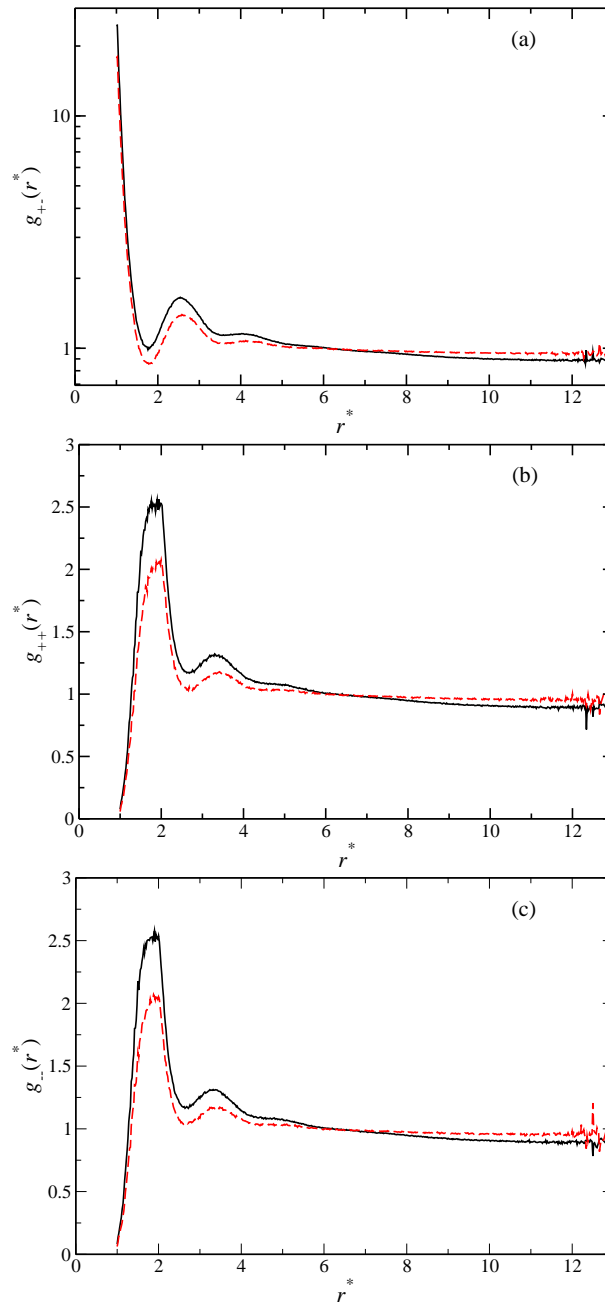


Figura 4.11 Função distribuição de pares iônicos (a) cátion-ânion, (b) cátion-cátion e (c) ânion-ânion, definida pela equação (4.4), comparada com o caso em condições de *bulk* (linha tracejada). A porosidade é $P = 0.98$ e a simulação foi realizada com $L^* = 15$, usando os parâmetros críticos da tabela 4.2.

Do ponto de vista estrutural, a análise das funções distribuição de pares $g_{\alpha\beta}$ para o caso $P = 0.98$ indica novamente um aumento da atração entre os cátions e ânions, como pode ser visto na figura 4.11 (a). Quando comparadas com o caso $P = 0.99$, figuras 4.6, vemos que nos 3

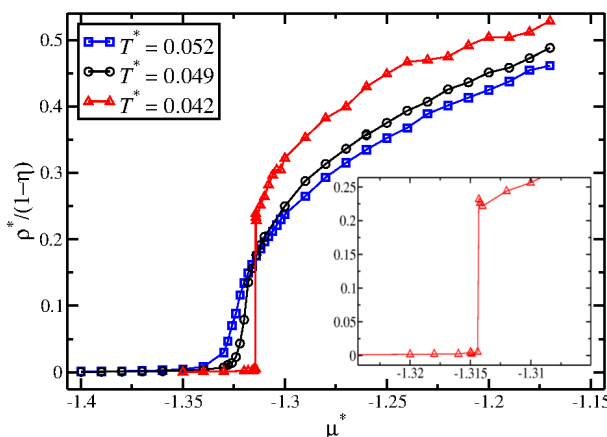


Figura 4.12 Isotermas de adsorção para um fluido iônico confinado para uma porosidade $P = 0.97$. As simulações foram realizadas para $L^* = 10$. No quadro inserido mostramos uma ampliação da isoterma $T^* = 0.042$, onde se observa uma transição descontínua em densidade.

tipos de pares que estamos analisando as funções $g_{\alpha\beta}$ crescem de forma significativa, indicando que um valor menor de porosidade P implica numa probabilidade maior de encontramos os pares nas distâncias características.

4.2.3 Porosidade $P = 0.97$

Como último valor da região de altas porosidades, vejamos o caso em que $P = 0.97$. Embora este valor de P não seja muito diferente dos 2 últimos discutidos, encontramos diversas dificuldades para caracterizar o fluido iônico dentro da matriz porosa. Um número muito maior de simulações foi exigido, principalmente na região crítica. A explicação para esta dificuldade parece estar nos valores cada vez menores de temperatura e densidade críticos, a medida que diminuimos a porosidade. Por um lado, temperaturas menores implicam numa eficiência menor para os movimentos de Monte Carlo utilizados, uma vez que os íons preferem ficar pareados em baixas temperaturas. No caso da simulação GCMC, onde a criação e destruição de pares é o movimento típico, como a temperatura é cada vez mais baixa, mesmo a técnica da amostragem DBS, discutida no capítulo 2, torna-se de baixa eficiência. De outro lado, densidades baixas exigem caixas de simulação cada vez maiores, o que em GCMC implica em dificuldades crescentes. Na região crítica, por exemplo, as flutuações em número de partículas diminuem de forma acentuada para L grandes. Com isto, a caracterização crítica exige muitas simulações na técnica de Bruce e Wilding. Por estes motivos, para o caso $P = 0.97$ usamos apenas uma realização da matriz porosa para cada valor de tamanho de caixa de simulação L usado.

Na figura 4.12 apresentamos as isothermas de adsorção para $P = 0.97$. Novamente observamos claramente a existência de uma transição descontínua entre dois valores de densidades. Seguindo a tendência observada anteriormente, os valores de temperatura e densidade críticos parecem diminuir ainda mais. Esta transição é confirmada pela análise dos histogramas obtidos para esta porosidade, como mostrado na figura 4.13. Este histograma apresenta uma das

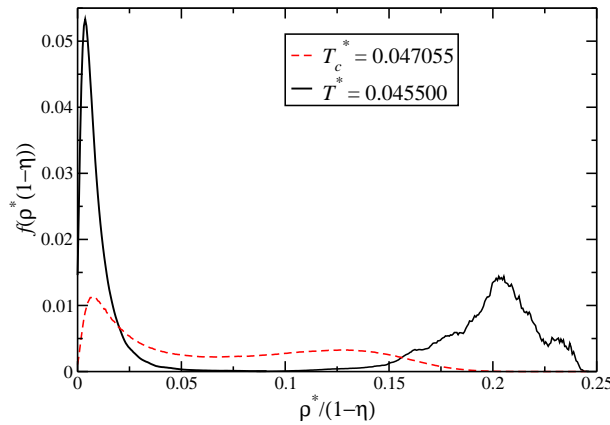


Figura 4.13 Histogramas mostrando a probabilidade $f(\rho^*/(1-\eta))$ em função da densidade $\rho^*/(1-\eta)$ de partículas para $L^* = 15$ e $P = 0.97$. A linha cheia mostra picos relacionados às fases de baixa e alta densidades. A linha tracejada representa um histograma crítico, com superposição simultânea entre essas duas fases termodinâmicas.

dificuldades encontradas neste caso, pois a isoterma $T^* = 0.0455$ apresenta o pico em torno da densidade mais alta com uma estrutura não mostrada nas porosidades discutidas anteriormente. Esta estrutura não significa necessariamente uma nova fase termodinâmica específica, sendo provavelmente um reflexo da baixa estatística nesta região ou mesmo um efeito da estrutura porosa, que agora é mais densa. Já o histograma da região crítica parece ter a característica usual desta região, que segundo a figura 4.13 parece estar em torno de $T_c^* \approx 0.047$. O caráter bimodal com alta assimetria entre os picos de baixa e alta densidades é obtido como nos dois casos anteriores. Podemos, portanto, tentar caracterizar este ponto crítico.

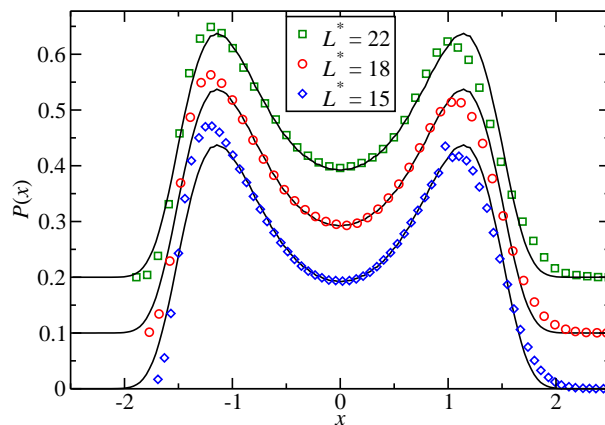


Figura 4.14 Comparação entre a função distribuição de probabilidades $P(x)$, obtidas por simulações para 3 tamanhos L^* , e a curva universal para o modelo de Ising em 3 dimensões (linha cheia). A porosidade para as simulações é de $P = 0.97$. As curvas foram deslocadas para facilitar a visualização.

Na figura 4.14 o procedimento de Bruce e Wilding de caracterização do ponto crítico é

apresentado. Diferentemente dos casos $P = 0.99$ e $P = 0.98$, onde a hipótese de criticalidade do tipo Ising em 3 dimensões foi confirmada, para o caso $P = 0.97$ a concordância com Ising não é tão boa. Mesmo para os maiores tamanhos de L simulados a concordância de $P(x)$ simulado com a curva universal de Ising apresenta variações, principalmente na região de $x < -1$. Esta região está associada com a região de baixas densidades. A falta de concordância nesta região está diretamente associada com a baixa estatística, uma clara indicação de que o ponto crítico para $P = 0.97$ deve estar numa região de baixas densidades. Ainda assim, dado que na figura 4.14 a concordância com a curva universal para $x > -1$ é bastante razoável, podemos afirmar que $P = 0.97$ ainda tem um ponto crítico gás-líquido com classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões.

Na tabela 4.3 mostramos as estimativas dos parâmetros críticos para $P = 0.97$, obtidas pelo procedimento de Bruce e Wilding supondo classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões. A falta de uma boa concordância com a curva universal na figura 4.14 se reflete na tabela 4.3 com uma dispersão grande entre as estimativas da temperatura e densidade críticas, para diferentes valores de L^* . Ainda assim, da mesma forma que nas porosidades mais altas discutidas anteriormente, tanto a temperatura como a densidade críticas reduzem seus valores.

L^*	T_c^*	μ_c^*	$\rho_c^*/(1-\eta)$	$-s$
15	0.0471(1)	-1.3156(2)	0.068(1)	0.750(2)
18	0.0456(1)	-1.3141(1)	0.068(1)	0.755(4)
22	0.0449(1)	-1.3149(3)	0.065(2)	0.75(1)

Tabela 4.3 Valores críticos dos parâmetros de um fluido iônico confinado com $P = 0.97$. Cada um dos valores foi calculado pela média sobre diversas realizações independentes para uma única matriz porosa confinante. O erro é indicado entre parênteses.

Com os valores da tabela 4.3, podemos estimar o limite termodinâmico para a temperatura e densidade críticas, usando as relações de escala equação (4.3). Isto é apresentado na figura 4.15. Fazendo uma regressão linear simples sobre os pontos apresentados nas duas figuras, obtemos como estimativas $T_c^*(\infty) = 0.0429$ e $\rho_c^*(\infty)/(1-\eta) = 0.0622$. Observa-se, mais uma vez, a tendência observada nos dois casos anteriores, ou seja, uma redução significativa na temperatura crítica e uma redução um pouco menor na densidade crítica. Aparentemente, o efeito do confinamento oferecido pela matriz porosa é maior no valor da temperatura crítica. Este mesmo comportamento foi observado no caso de um fluido Lennard-Jones confinado numa matriz porosa, como discutido no capítulo 1.

Por fim, como nos casos anteriores, analisamos a função distribuição de pares iônicos. Os resultados estão apresentados na figura 4.16, para uma simulação crítica com os parâmetros para $L^* = 15$ da tabela 4.3. Como nos casos $P = 0.99$ e $P = 0.98$, na porosidade que estamos analisando a estrutura da matriz porosa parece reforçar a aproximação de todos os 3 tipos de pares iônicos possíveis. Para interpretar esta maior aproximação entre os íons, precisamos verificar em que posições as distribuições $g_{\alpha\beta}$ têm um comportamento diferente daquele em condições de *bulk*. Como todas as $g_{\alpha\beta}$ construídas para as altas porosidades que estamos analisando foram obtidas em condições críticas, vemos claramente a formação de estruturas

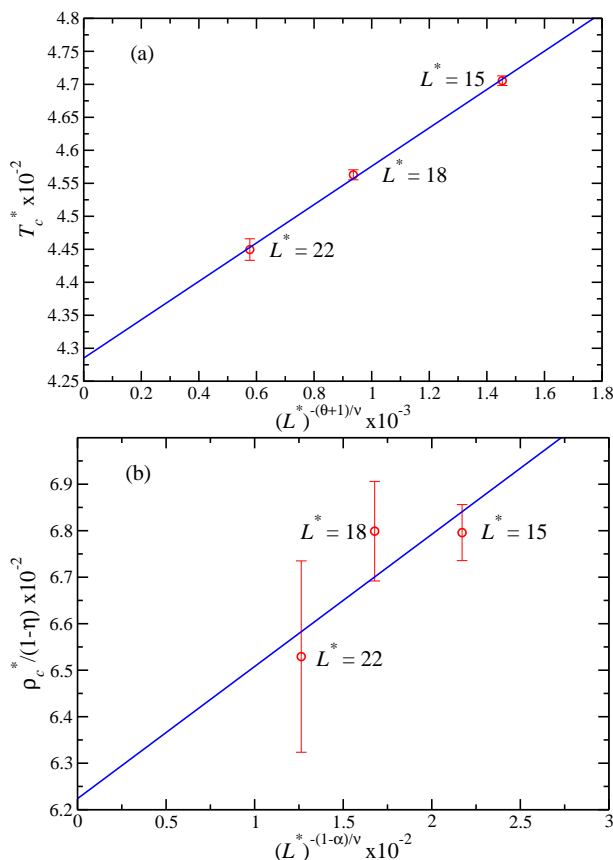


Figura 4.15 Comportamento da (a) temperatura e (b) densidade críticas com o tamanho linear do sistema, utilizando a relação de escala (4.3). A porosidade é $P = 0.97$. A linha sólida representa a regressão linear dos 3 pontos de simulação.

alternadas de cargas na função $g_{+-}(r)$ a medida que o valor da porosidade diminui. Para esta função o valor de contato em $r = \sigma$ cresce com a redução da porosidade, uma vez que o espaço disponível para os íons se reduz. Ao mesmo tempo, um segundo pico em torno de $r = 3\sigma$ acentua-se, o que poderia indicar uma estrutura de cargas alternadas do tipo $+ - + -$. Além deste, um terceiro pico começa a se formar em torno de $r = 4\sigma$, a medida que a porosidade é reduzida, indicando mais uma vez uma possível sequência de cargas. Neste caso, esta sequência seria distorcida, pois para uma cadeia linear a próxima posição seria em $r = 5\sigma$. Analisando a forma das funções de pares entre cargas de mesmo sinal, g_{++} e g_{--} , vemos que estas sequências de cargas são confirmadas. O pico mais acentuado é encontrado em $r = 2\sigma$, como era de se esperar, além de um segundo pico que acentua-se em $r = 4\sigma$ a medida que a porosidade diminui. Estas estruturas alternadas não existem no modelo RPM em condições de *bulk* para a região crítica, onde íons livres e pares de cargas opostas são as estruturas mais esperadas.

Para finalizar a análise da região de altas porosidades, apresentamos na figura 4.17 o diagrama de coexistência gás-líquido, juntamente com as estimativas para os pontos críticos para

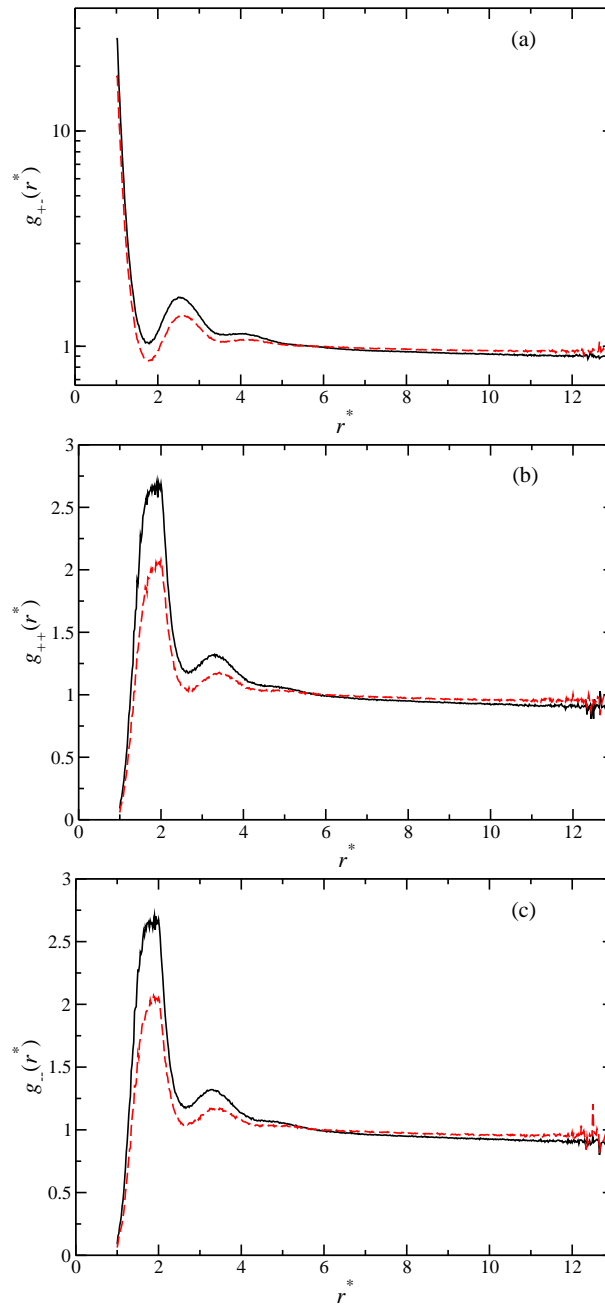


Figura 4.16 Função distribuição de pares iônicos (a) cátion-ânion, (b) cátion-cátion e (c) ânion-ânion, definida pela equação (4.4), comparada com o caso em condições de *bulk* (linha tracejada). A porosidade é $P = 0.97$ e a simulação foi realizada com $L^* = 15$, usando os parâmetros críticos da tabela 4.3.

o caso $L^* = 15$. Da mesma forma que no caso de um fluido dominado por interações de curto alcance, os parâmetros críticos do fluido RPM são fortemente afetados pela presença do meio poroso. Especificamente, a temperatura e densidade críticas são reduzidas, sendo a primeira de forma mais acentuada, com a região de coexistência entre as fases de gás e líquido reduzida

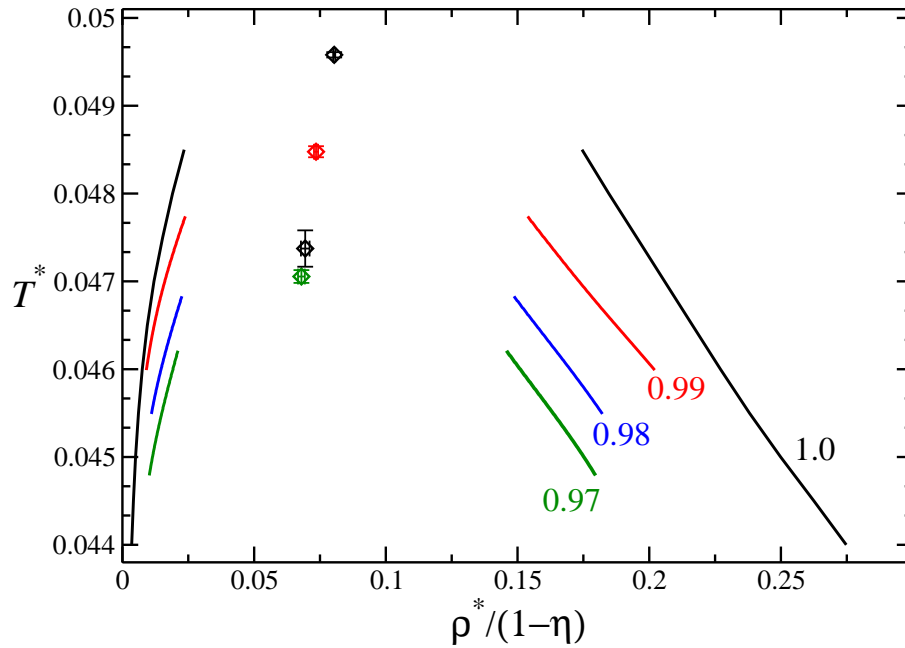


Figura 4.17 Curvas de coexistência gás-líquido para a região de altas porosidades. As simulações foram realizadas para $L^* = 15$.

de forma acentuada. Esta redução tem impacto imediato nas simulações, uma vez que exige o uso de sistemas cada vez maiores para uma caracterização adequada das duas fases, como vimos no caso $P = 0.97$. Como a fase de baixas e altas densidades se aproximam em valores de N , caixas de simulação com $L^* = 15$ tornam-se pequenas e o uso de caixas maiores como $L^* = 18$ precisam ser consideradas. Como a temperatura de coexistência diminui com a porosidade, o que explicaria a tendência de formação de estruturas de cargas alternadas, como sugerem as funções de pares $g_{\alpha\beta}(r)$, a tarefa computacional parece tornar-se cada vez mais custosa. Por este motivo não exploraremos a região de altos valores de porosidade ainda mais, diminuindo um pouco o valor de P . Ao invés disto, preferimos analisar a região de baixos valores de porosidade, usando o limite inferior dos aerogéis de sílica, $P = 0.90$.

4.3 Comportamento de fase para baixas porosidades

Como última região a ser explorada, vejamos o que acontece quando a porosidade é reduzida para $P = 0.90$. Neste caso, a fração de volume ocupada pelas N_p esferas que formam o meio poroso cresce para $\eta = 0.1$, o que para $L^* = 10$ exige o uso de $N_p = 191$ esferas de diâmetro σ . Embora saibamos dos resultados de P grande que este valor de L é pequeno para uma caracterização adequada da coexistência, ainda assim podemos usá-lo como uma primeira tentativa de construção de algumas isotermas de adsorção, como aquelas representadas na figura 4.18. Ainda que o tamanho de caixa de simulação seja pequeno, podemos ver claramente a formação de uma forte histerese em $T^* = 0.034$, entre dois valores de densidades bem distintos. Se de

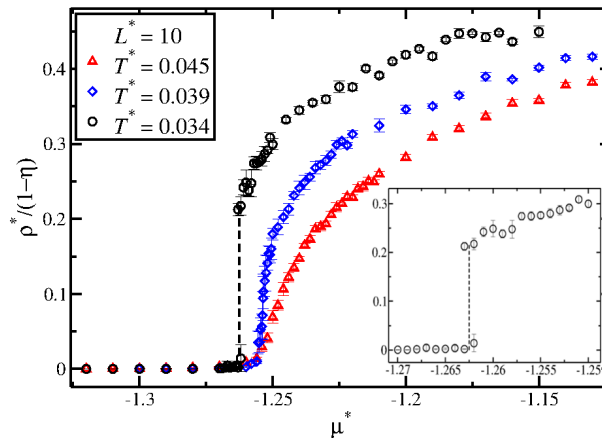


Figura 4.18 Isothermas de adsorção para $P = 0.90$ e $L = 10$. No gráfico inserido é apresentada a isoterma $T^* = 0.034$, com uma estimativa para o potencial químico de coexistência em $\mu^* = -1.2625$.

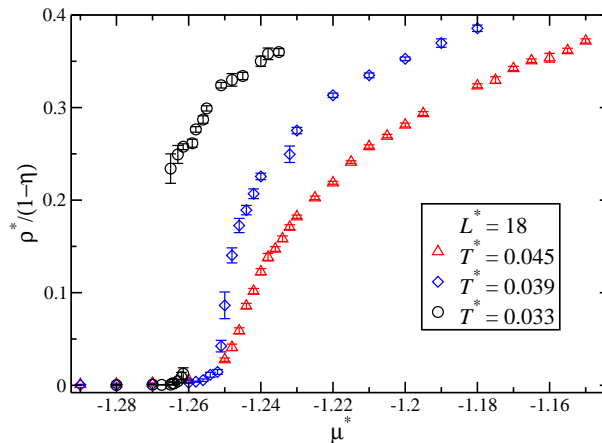


Figura 4.19 Isothermas de adsorção para $P = 0.90$ e $L = 18$.

fato esta transição não é apenas um artefato da simulação, a mesma histerese deverá aparecer para tamanhos de caixas de simulação maiores. Ainda que esta tarefa exija números de partículas cada vez maiores e tempos de simulação mais longos, por conta dos longos tempos exigidos para o sistema termalizar nesta região de baixas temperaturas, na figura 4.19 apresentamos algumas isothermas de adsorção para $L^* = 18$. Novamente, a presença de uma histerese indicando uma transição descontínua é bastante clara.

Diferentemente dos casos onde a porosidade era elevada, para $P = 0.90$ a determinação do potencial químico na coexistência das figuras 4.18 e 4.19 para $L^* = 15$ e 18 torna-se difícil. Longos tempos de termalização são exigidos e, como a histerese da figura 4.19 parece ser elevada em valores de N , nem sempre o sistema termalizou na densidade correta. A explicação para tal comportamento parece ser a região de temperaturas reduzidas para a qual o sistema é levado em baixos valores de porosidade. Como o ponto crítico parece estar compreendido na

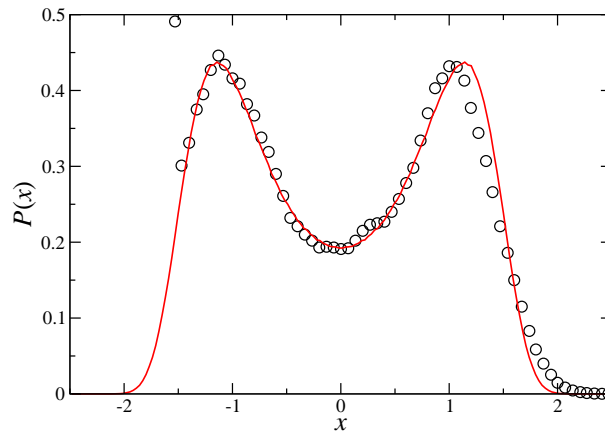


Figura 4.20 Função distribuição de probabilidades $P(x)$ para uma porosidade $P = 0.90$, obtidas para simulações com $L^* = 15$. A linha cheia representa a curva universal para o modelo de Ising em 3 dimensões.

região $0.034 < T_c^* < 0.039$, os efeitos de estruturação das cargas observado para $P = 0.97$ são reforçados ainda mais. Mais adiante vamos caracterizar estes aglomerados.

Para determinar o ponto crítico neste valor de porosidade, usamos o mesmo procedimento usado na análise da região crítica para altas porosidade, ou seja, fizemos a hipótese de que o ponto crítico ainda seria do tipo Ising em 3 dimensões. Com isto, usando a técnica de Bruce e Wilding fomos capazes de construir a função distribuição $P(x)$ associada ao parâmetro de ordem do sistema, para simulações com $L^* = 15$. O resultado está mostrado na figura 4.20. Como podemos ver, a concordância com a curva universal para Ising é bastante razoável, com exceção da região $x < -1.5$, associada com pequenos valores para N . A partir deste procedimento, estimamos a localização do ponto crítico gás-líquido para a porosidade $P = 0.90$ em $T_c^* = 0.03625(1)$ e $\rho_c^*/(1 - \eta) = 0.067(2)$. Diferentemente da região de altos valores de P , não tivemos o mesmo sucesso no uso de tamanhos maiores para a caixa de simulação. Como a temperatura crítica se reduz drasticamente, a formação dos aglomerados na região crítica diminui a eficiência dos movimentos de Monte Carlo utilizados. Assim, para $P = 0.90$ temos apenas a estimativa para $L^* = 15$ colocada acima. Ainda assim, pela análise da figura 4.20 podemos dizer que existe um ponto crítico e ele pertence a classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões.

A fim de caracterizar a região crítica ainda mais, uma vez que precisamos explicar as razões para as dificuldades encontradas na simulação desta região de baixos valores de porosidade, analisamos as configurações microscópicas geradas pelas simulações. Na figura 4.21 apresentamos uma configuração microscópica típica para as condições críticas obtidas para $L^* = 15$. Para uma melhor visualização, retiramos as esferas que definem o meio poroso, mostrando apenas as cargas positivas e negativas do fluido. Vemos claramente a formação de grandes aglomerados de cargas positivas e negativas, ligados por linhas de cargas alternadas e cobrindo toda a caixa de simulação. A formação destes grandes aglomerados explica a dificuldade encontrada na termalização e na baixa aceitação dos movimentos de MC tentados: é simplesmente

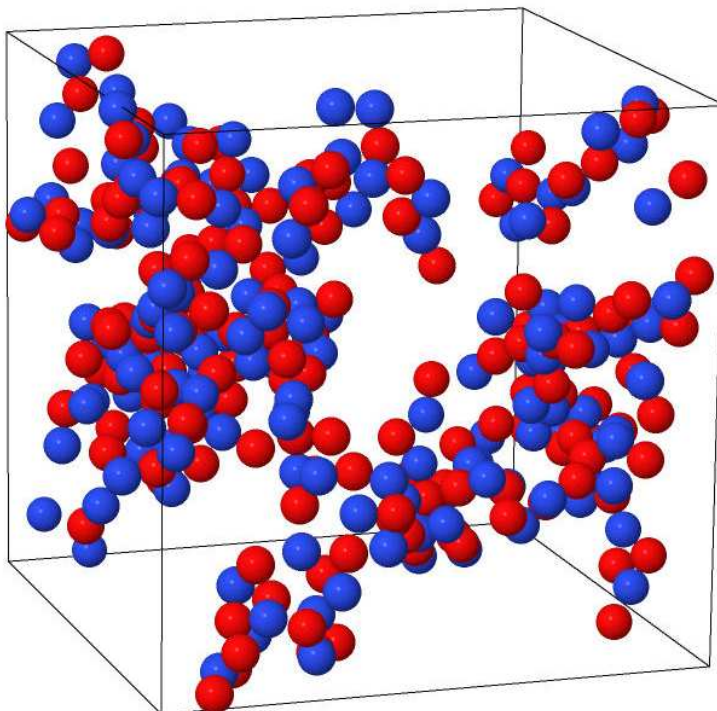


Figura 4.21 Representação microscópica do fluido iônico em condições críticas para uma porosidade de $P = 0.90$ e $L^* = 15$. A densidade é aproximadamente $\rho_c^* = 0.089$. O meio poroso foi retirado para uma melhor visualização da estruturação do fluido.

muito custoso do ponto de vista energético destruir tais aglomerados. A formação dos aglomerados é consequência da existência do meio poroso. Para uma porosidade de $P = 0.90$, 10% do volume da caixa de simulação é ocupada pelas esferas que definem o meio. Assim, as cargas + e - são forçadas a uma aproximação, o que na região de baixas temperaturas onde o ponto crítico se encontra levará à formação dos aglomerados. Ainda que a técnica de amostragem DBS utilizada nas simulações favoreça a adição/remoção de pares de íons, privilegiando os pares com menores distâncias entre as cargas + e -, com a formação dos aglomerados podemos ter estruturas compactas com um grande número de cargas + e -. Assim, uma tentativa de retirar um par de íons destes aglomerados simplesmente será rejeitada, pois o custo em energia será enorme. Uma vez formado o aglomerado, o que em geral exigirá longos tempos de termalização, dificilmente ele será destruído.

É interessante comparar tais estruturas na região de altos valores de porosidade. Na figura 4.22 apresentamos uma configuração microscópica do fluido iônico em condições críticas. As diferenças com o caso $P = 0.90$ são evidentes, uma vez que tendo mais espaço livre dentro da matriz porosa com $P = 0.98$, os íons do fluido distribuem-se de forma mais homogênea dentro da caixa de simulação. Como se trata de uma simulação em condições críticas, a formação de aglomerados deve acontecer, já que esta é uma característica da região crítica do modelo RPM. Entretanto, comparando com a figura 4.21, vemos que os aglomerados não são tão grandes, pois vemos muitos íons livres e pares de íons. Na figura 4.21 o número destas duas estruturas é

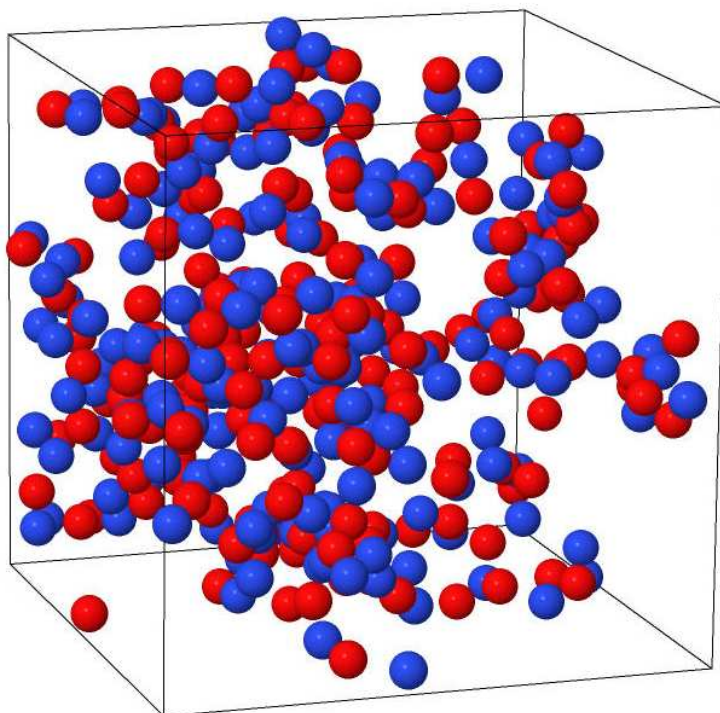


Figura 4.22 Representação microscópica do fluido iônico em condições críticas para uma porosidade de $P = 0.98$ e $L^* = 15$. A densidade é aproximadamente $\rho_c^* = 0.086$. O meio poroso foi retirado para uma melhor visualização da estruturação do fluido.

reduzido fortemente ou mesmo são quase inexistente. Ainda que a análise de configurações microscópicas como as das figuras 4.21 e 4.22 nos ofereça uma ideia do que está acontecendo no sistema, ela não é muito rigorosa, uma vez que é para um dado instante de tempo. Para uma caracterização completa, precisamos de uma medida estatística, acumulada ao longo da simulação.

A caracterização dos aglomerados da figura 4.21 não é trivial. Como podemos ver nesta figura, a topologia e a carga líquida dos aglomerados apresentam grande dispersividade. Não existe um tamanho ou carga característicos. Com isto, uma análise da estatística de aglomerados (ou *clusters*) não é muito eficiente. Uma alternativa para diferenciar fisicamente as regiões de altos e baixos valores de porosidade é o cálculo das funções distribuição radial de pares de íons $g_{\alpha\beta}(r)$, a fim de compará-las com àquelas obtidas para a região de altas porosidades. Na figura 4.23 mostramos as 3 funções $g_{+-}(r)$, $g_{++}(r)$ e $g_{--}(r)$, simuladas em condições críticas para $L^* = 15$ para os diferentes valores de porosidade P estudados. As figuras mostram diferenças significativas entre os diferentes valores de P . A função g_{+-} indica um aumento considerável na atração entre os íons $+e$ - no contato, ou seja, $r \approx \sigma$, além da formação de um segundo e terceiro picos em $r \approx 2.4\sigma$ e $r \approx 4\sigma$, respectivamente, o que pode ser interpretado como uma estruturação de cargas alternadas. Além destes picos, a função também mostra uma região $7\sigma < r < 11\sigma$ onde $g_{+-} < 1$. Em teorias de estado líquido uma função distribuição radial deverá convergir para o valor 1 a medida que a separação entre as partículas dentro do

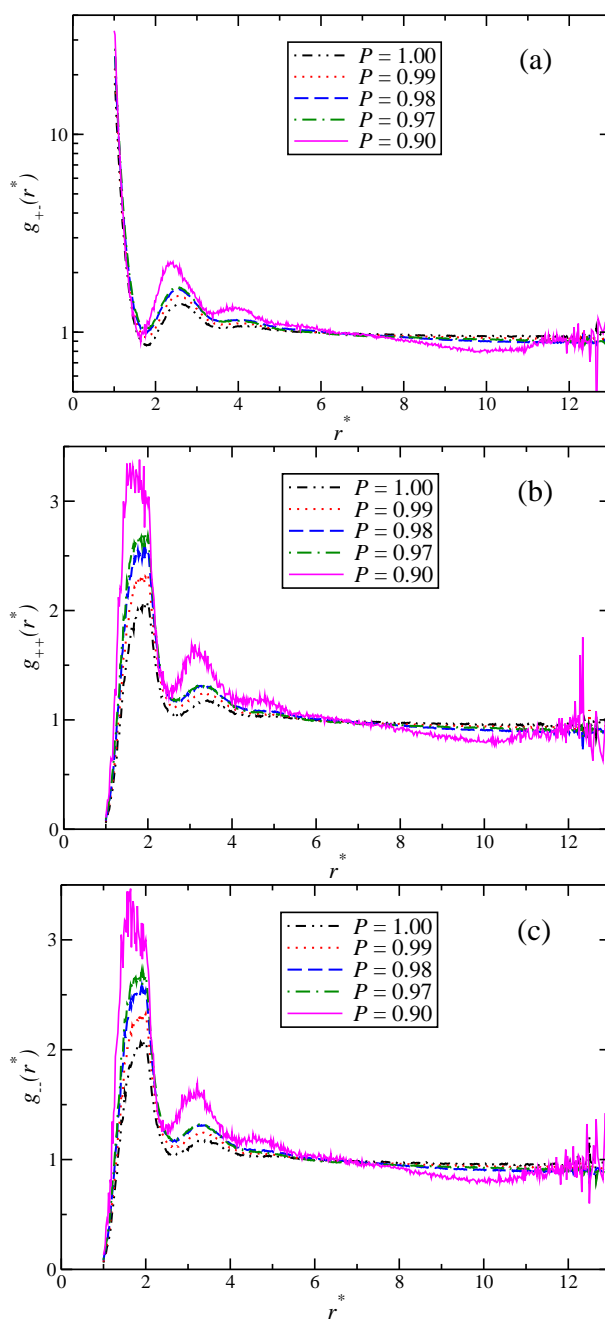


Figura 4.23 Função distribuição de pares iônicos (a) cátion-ânion, (b) cátion-cátion e (c) ânion-ânion em condições críticas para diferentes valores de porosidade. As simulações foram realizadas em condições críticas para $L^* = 15$.

par aumentar. Como na figura 4.23 (a) $g_{+-} < 1$, podemos interpretar este efeito como uma perda da homogeneidade dentro da caixa de simulação. Esta perda de homogeneidade pode ser vista na figura 4.21, pelas regiões ocupadas pelo meio poroso e por regiões onde não existem

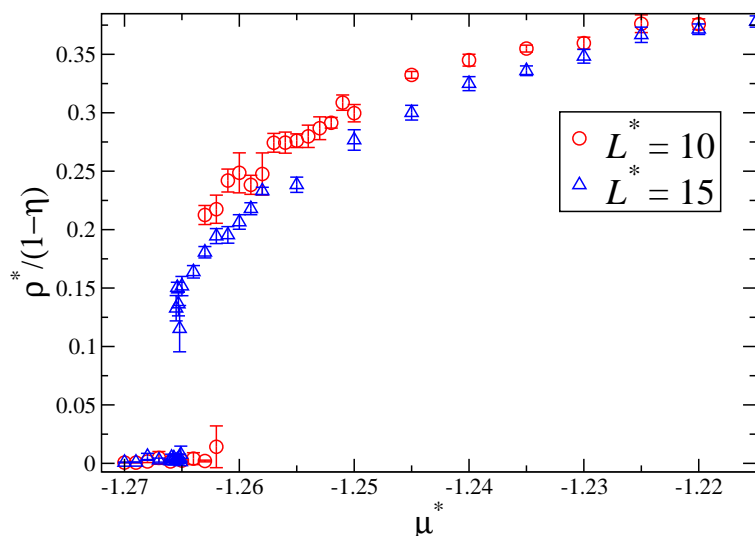


Figura 4.24 Isothermas de adsorção para $P = 0.90$ e $T^* = 0.034$.

íons, já que a maior parte deles fazem parte de aglomerados.

Para as funções distribuição de pares de íons de mesma carga também observamos efeitos interessantes a medida que P é reduzido. Como os íons $+e$ e $-e$ têm o mesmo tamanho as funções $g_{\alpha\beta}$ são idênticas. Assim, a análise vale para os dois tipos de íons. Das figuras 4.23 (a) e (b) vemos claramente a possibilidade de atração entre cargas de mesmo sinal, indicado pelo alargamento do pico entre $r \approx 1.5\sigma$ e 2σ para $P = 0.90$. No caso das altas porosidades, este pico tem um máximo em $r \approx 2\sigma$, com a função distribuição caindo para zero rapidamente a medida que a distância r diminui. Esta atração entre cargas de mesmo sinal é explicada novamente pela formação dos grandes aglomerados de cargas de diferentes sinais e pela presença do meio poroso denso. Como as cargas são forçadas a uma maior aproximação para $P = 0.90$, encontramos íons de mesma carga com distâncias próximas do contato dentro dos aglomerados. Este efeito não tem análogo em condições de *bulk* ou na região de altas porosidades. As funções de pares de mesmo sinal apresentam a mesma estruturação observada na função $g_{+-}(r)$, como pode ser visto nas figuras 4.23 (b) e (c) no segundo pico em $r \approx 3.2\sigma$ e no terceiro pico em $r \approx 4.7\sigma$. Aumentando ainda mais a distância novamente a redução para valores abaixo de 1 é observada, indicando também o isolamento dos aglomerados em regiões dentro da caixa de simulação.

Precisamos agora identificar o que acontecerá fora da região crítica. No caso de altas porosidades o comportamento mostrou-se similar ao caso de *bulk*, como pode ser visto na figura 4.17. Para $P = 0.90$ a existência dos grandes aglomerados na região crítica indica a possibilidade de configurações distintas, uma vez que a redução da temperatura abaixo de T_c levará o sistema fatalmente para a região de altas densidades. Para obter esta região, precisamos combinar os histogramas críticos utilizados na figura 4.20 com alguns histogramas subcríticos, através da técnica de Ferrenberg e Swendsen. Na figura 4.24 mostramos as isothermas de adsorção para $T^* = 0.034$, utilizando dois tamanhos de caixa de simulação, $L^* = 10$ e 15 . Como pode ser visto nesta figura, na região $0.15 \lesssim \rho^*/(1-\eta) \lesssim 0.20$ a isoterma apresenta uma inflexão que

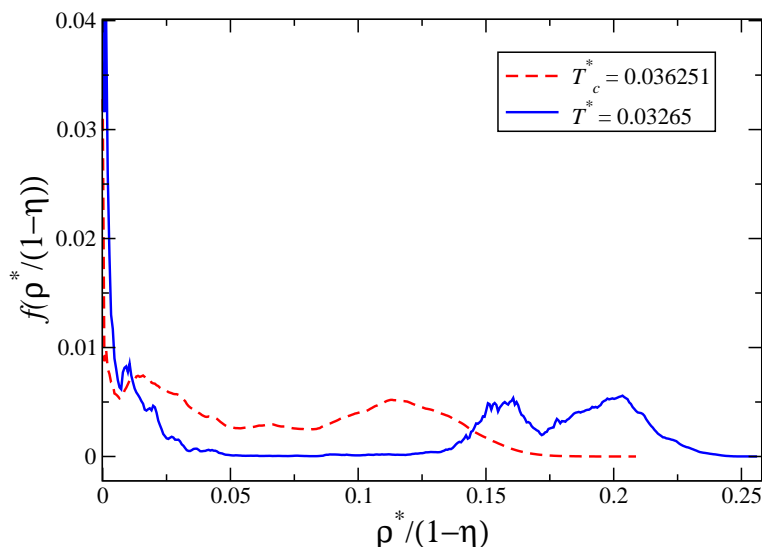


Figura 4.25 Função de probabilidade $f(\rho^*/(1-\eta))$ para uma porosidade $P = 0.90$ e $L^* = 15$, mostrando uma isoterma crítica e uma subcrítica.

sugere uma possível separação de fase entre densidades muito próximas. Esta mesma figura mostra ainda a grande dependência do ramo de mais alta densidade com o tamanho da caixa de simulação. Como para $P = 0.90$ a temperatura crítica está localizada em $T_c^* = 0.03625(1)$, combinamos os histogramas críticos, usados na produção da figura 4.20, com histogramas das temperaturas $T^* = 0.034$ e $T^* = 0.03205$, nos ramos de baixas e altas densidades, onde na figura 4.24 parece existir uma separação de fases, através da técnica de Ferrenberg e Swendsen. O resultado está apresentado na figura 4.25. Da análise desta figura vemos claramente a existência do ponto crítico definido na figura 4.20, além da existência de uma segunda coexistência na região de densidades maiores e temperaturas mais baixas, uma vez que a função $f(\rho^*/(1-\eta))$ tem o caráter bimodal exigido nesta situação. Esta segunda coexistência não tem análogo no caso em condições de *bulk*.

Em trabalhos anteriores para o caso de um fluido não-carregado dentro de uma matriz porosa, como é o caso dos trabalhos de Gradis *et al.* [7, 8], a técnica de histogramas mostrou a existência de funções $f(\rho^*/(1-\eta))$ com vários picos. Nestes casos, a interpretação dada era a existência de uma segunda separação de fases do tipo líquido-líquido, além da usual separação gás-líquido da região de baixas densidades. No nosso caso, os dois picos da figura 4.25 na região $0.15 \lesssim \rho^*/(1-\eta) \lesssim 0.20$ poderiam ser atribuídos a uma segunda separação de fases. Entretanto, para o caso de uma caixa de simulação com $L^* = 15$ as simulações se mostraram incapazes de fazer a separação entre as duas fases, uma vez que a diferença em densidade das duas fases parece ser pequena. Novas simulações para caixas maiores, como por exemplo, $L^* = 18$ e 22 , precisariam ser realizadas a fim de obter uma ideia mais clara desta região. Na figura 4.19 mostramos algumas isotermas de adsorção para $L^* = 18$. A região onde os dois picos da figura 4.25 estão localizados, $0.15 \lesssim \rho^*/(1-\eta) \lesssim 0.20$, para $L^* = 18$ corresponderiam em valores do número de pares à região $455 \lesssim N \lesssim 585$, ainda muito próximos para que uma

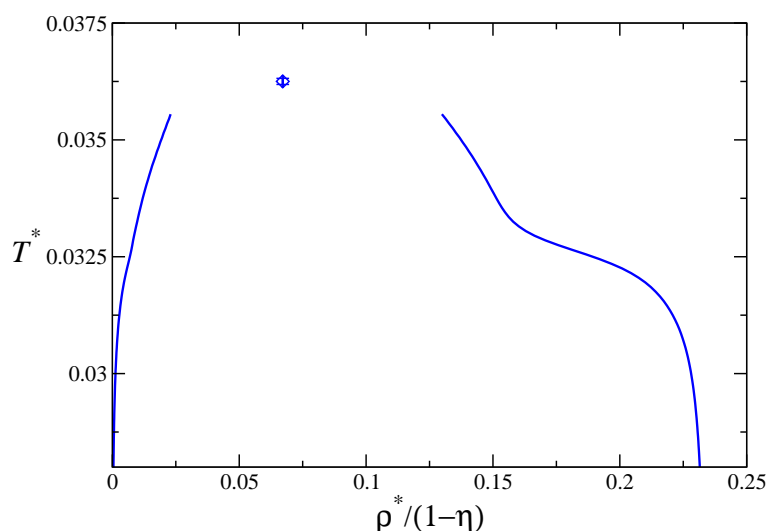


Figura 4.26 Curvas de coexistência para uma porosidade $P = 0.90$. As simulações foram realizadas para $L^* = 15$.

simulação GCMC tenha resolução para diferenciar. Para $L^* = 22$ esta região em N passaria para $830 \lesssim N \lesssim 1065$, mais acessível para GCMC. O problema neste caso seriam os longos tempos de simulação exigidos, uma vez que o número de pares cresceria. Por este motivo, nesta dissertação nos limitamos ao tamanho $L^* = 15$ para a caracterização das separações de fase para $P = 0.90$.

Na figura 4.26 apresentamos o diagrama de coexistência de fases para uma porosidade $P = 0.90$. Os dois picos na região de altas densidades na figura 4.25 se manifestam na figura 4.26 na forma de uma deformação no ramo líquido da coexistência. Este mesmo efeito pode ser visto na figura 1.2 do capítulo de introdução desta dissertação para o caso de um fluido do tipo Lennard-Jones dentro de uma matriz porosa [7, 8]. Da mesma forma que nossos resultados para $L^* = 15$ sugerem a existência de uma segunda separação de fases, no caso da figura 1.2 esta mesma separação só pode ser resolvida para simulações com caixas maiores. Assim, podemos inferir que o mesmo efeito seria obtido no nosso modelo para L maiores, o que não foi possível realizar.

4.4 Coexistência de fases para diferentes valores de porosidade

Finalizamos a nossa análise com o diagrama de coexistência gás-líquido para os diferentes valores de porosidade estudados, como mostrado na figura 4.27. Desta figura podemos ver que o efeito da redução da porosidade é maior para a temperatura crítica, quando comparado com o comportamento da densidade crítica. A temperatura crítica é reduzida fortemente com o confinamento em matrizes com porosidades menores, o que coincide com o caso do fluido não-carregado, enquanto a densidade crítica parece saturar num valor mínimo em torno de $\rho_c^*/(1-\eta) \approx 0.067$. Para a região de baixas porosidades que estudamos, como $P = 0.90$, além

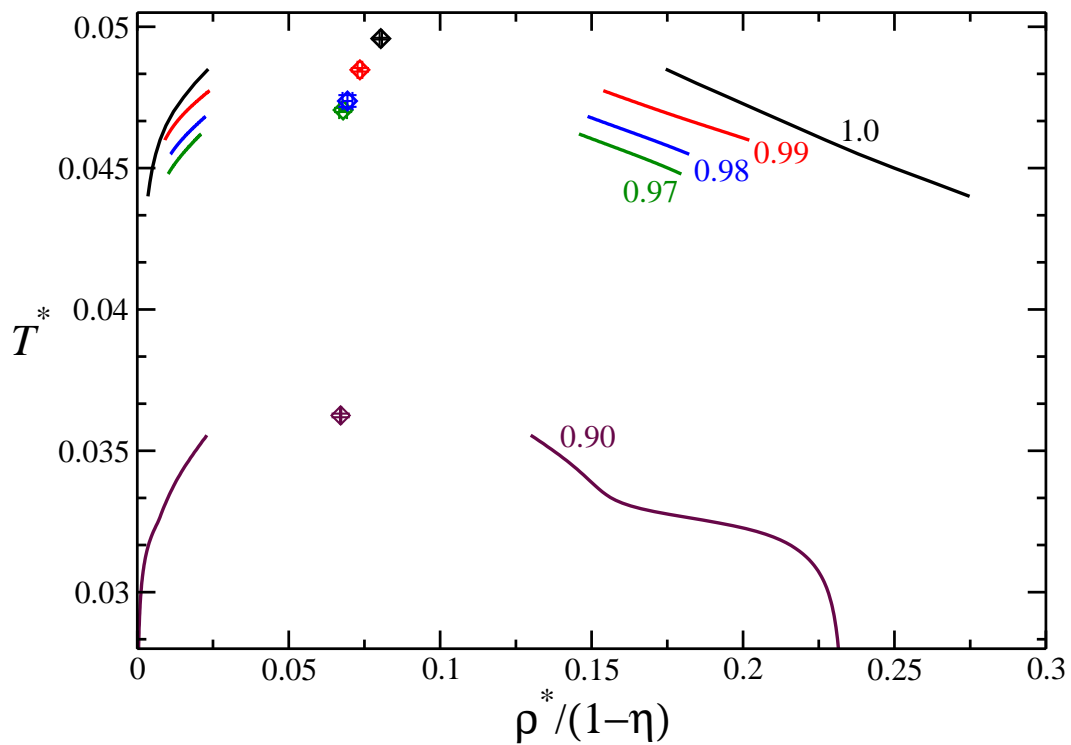


Figura 4.27 Curvas de coexistência gás-líquido para todos os valores de porosidade estudados. As simulações foram realizadas para $L^* = 15$.

do ponto crítico gás-líquido usual, pertencente à classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões, o diagrama da figura 4.27 sugere a existência de uma segunda separação de fases do tipo líquido-líquido. Esta separação de fases para $P = 0.90$ teria uma separação em densidade muito pequena, impossível de ser definida para $L^* = 15$. Simulações para tamanhos maiores de caixas de simulação precisariam ser realizadas. Entretanto, com as técnicas utilizadas nesta dissertação tal tarefa ainda é impossível.

CAPÍTULO 5

Conclusões

Nesta dissertação analisamos o comportamento de fase de um gás de Coulomb encerrado num meio ou matriz porosa. Nosso objetivo principal era caracterizar de forma sistemática as diferentes fases termodinâmicas encontradas a medida que o valor da porosidade que define o meio poroso é reduzida. Em especial, nosso interesse era a região de baixas densidades e densidades intermediárias, onde um ponto crítico do tipo gás-líquido para o gás de Coulomb em condições de *bulk* é esperado. A metodologia que utilizamos para o desenvolvimento da dissertação é baseada em simulação Monte Carlo no ensemble grande canônico (GCMC), associada às técnicas de análise de histogramas introduzida por Ferrenberg e Swendsen e da região crítica por Bruce e Wilding.

Para tanto, iniciamos revisando as técnicas de simulação em GCMC para o estudo de sistemas iônicos em condições de *bulk* ou não confinados. Os métodos de cálculo da interação eletrostática presente nestes sistemas são comparados, tanto no contínuo como em técnicas que discretizam o espaço de simulação, além de apresentar os principais métodos de amostragem usados em GCMC para sistemas iônicos. Em seguida, ainda para condições de *bulk*, apresentamos as técnicas de simulação e caracterização das transições de fases termodinâmicas. A identificação de possíveis histereses, associadas com transições de fase, a análise dos histogramas produzidos e da região crítica foram discutidos com profundidade.

Tendo revisado as principais técnicas que utilizamos nesta dissertação, iniciamos a discussão do nosso problema de interesse: a separação de fase de um fluido iônico confinado num meio ou matriz porosa. Como a região de *bulk* é suficientemente conhecida, iniciamos a nossa análise na região de grandes valores de porosidade P . Neste limite, a princípio não esperávamos grandes alterações em relação ao comportamento de *bulk*, ou seja, $P = 1$. Esta expectativa se confirmou em parte, dado que encontramos de fato um ponto crítico do tipo gás-líquido, pertencente à classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões. Este comportamento foi encontrado para os valores de porosidade $P = 0.99, 0.98$ e 0.97 . As regiões de coexistência de fase para estes valores de porosidade se reduzem de forma significativa, uma vez que a temperatura crítica reduz-se de forma acentuada, enquanto a densidade crítica também é reduzida, porém não tão acentuadamente. Uma diferença importante em relação ao comportamento de *bulk* foi observada nas funções distribuição de pares, g_{+-} , g_{++} e g_{--} . À medida que a porosidade foi reduzida, diminuindo assim o volume disponível para os íons do fluido, verificamos uma acentuação da atração entre os íons, a despeito da carga elétrica dos mesmos. Como consequência, na região crítica são formados grandes aglomerados de íons, com diferentes números de íons e formatos. Estes aglomerados mostraram-se importantes, uma vez que reduziram de forma significativa a eficiência das técnicas que utilizamos.

Partimos então para a análise da região de baixos valores de porosidade. Em especial,

analisamos o caso $P = 0.90$, que corresponderia ao limite inferior para um meio poroso formado por um aerogél de sílica. Diferentemente do caso de altos valores de P , esta região mostrou-se muito interessante e completamente distinta do limite do *bulk*. Fomos capazes de mostrar que para $P = 0.90$ o ponto crítico gás-líquido ainda existe, porém para uma temperatura bem mais baixa do que para a região de altas porosidades. Esta região de temperaturas reforçou ainda mais a formação dos aglomerados, dificultando ainda mais o uso das técnicas desta dissertação. Ainda assim, fomos capazes de mostrar de forma conclusiva que o ponto crítico gás-líquido tem classe de universalidade do tipo Ising em 3 dimensões.

Como resultado mais importante desta dissertação, mostramos que na região de densidades intermediárias uma nova separação fluido-fluido para o gás de Coulomb numa matriz porosa de baixo valor de porosidade pode ser encontrada. Esta separação não teria análogo no caso de um fluido iônico em condições de *bulk*, mas seria similar àquela encontrada para um fluido do tipo Lennard-Jones encerrado numa matriz porosa [7, 8, 9]. A caracterização completa desta nova separação fluido-fluido não foi possível, uma vez que a simulação para sistemas cada vez maiores seria necessária. Como a região de temperatura para a qual o fluido iônico é levado na região de baixas porosidades é muito baixa, em unidades de temperatura reduzida do modelo RPM usado nesta dissertação, novas técnicas deveriam ser desenvolvidas para o estudo completo desta região, o que está além do escopo deste trabalho. Ainda assim, pelos resultados apresentados podemos dizer de forma conclusiva que tal separação de fases existe. O desenvolvimento destas novas técnicas de simulação e de análise constituem as perspectivas de trabalho nesta área de pesquisa.

Somas de Ewald

Neste apêndice, vamos apresentar o cálculo do potencial eletrostático, obtido a partir do método das somas de Ewald. Seguiremos a abordagem apresentada na Ref. [41], onde a expressão para a distribuição gaussiana de cargas é escrita como

$$\rho_{\text{gauss}} = -q_i \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha r^2}, \quad (\text{A.1})$$

portanto, diferente da equação (2.7). Realizaremos a solução da equação (2.5) em três partes distintas, discutidas a seguir.

A.1 Soma no Espaço Recíproco ou de Fourier

Podemos obter o potencial eletrostático $\phi(\vec{r})$ resolvendo a equação de Poisson. Desta forma, usando a notação gaussiana, temos

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}). \quad (\text{A.2})$$

Para uma carga puntiforme q na origem, temos

$$\phi(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi|\vec{r}|}. \quad (\text{A.3})$$

Levando (A.3) em (A.2), teremos

$$\nabla^2 \left(\frac{q}{4\pi|\vec{r}|} \right) = 4\pi\rho(\vec{r}). \quad (\text{A.4})$$

Podemos expressar a função anterior utilizando a função δ

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = -4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (\text{A.5})$$

obtendo, então, através da equação (A.4) que

$$\rho(\vec{r}) = \frac{q\delta(\vec{r})}{4\pi}. \quad (\text{A.6})$$

Utilizando as equações (A.3) e (A.6) na notação gaussiana, obtemos

$$\phi(\vec{r}) = \frac{q}{|\vec{r}|} \quad \text{e} \quad \rho(\vec{r}) = q\delta(\vec{r}). \quad (\text{A.7})$$

Para uma carga puntiforme q fora da origem, temos o potencial ϕ num ponto P distante $|\vec{r} - \vec{r}'|$ da partícula q e a distribuição de cargas são dados, respectivamente em unidades gaussianas, por

$$\phi(\vec{r}) = \frac{q}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{e} \quad \rho(\vec{r}) = q\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.8})$$

onde \vec{r} é o vetor que informa as coordenadas da partícula q e \vec{r}' o vetor que indica as coordenadas do ponto P , ambos medidos a partir da origem do sistema de referência. Para o caso de N cargas, podemos definir a densidade de cargas como

$$\rho_p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (\text{A.9})$$

O potencial no ponto \vec{r} é dado pela contribuição de todas as partículas presentes, logo

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}. \quad (\text{A.10})$$

A equação acima é semelhante à expressão (2.6), ou seja, ambas são condicionalmente convergentes. Podemos representar nossas duas últimas equações no espaço de Fourier.

A expansão de Fourier em função de exponenciais complexas é dada por

$$f(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_k e^{ik\pi t/l}, \quad \text{sendo} \quad C_k = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} f(t) e^{-ik\pi t/l} dt. \quad (\text{A.11})$$

É fácil mostrar que $f(t)$ tem período de $2l$,

$$C_k e^{ik\pi(t+2l)/l} = C_k e^{ik\pi t/l} e^{i2\pi k} = C_k e^{ik\pi t/l}, \quad (\text{A.12})$$

pois k é inteiro, logo, $\exp(i2\pi k) = 1$. Supondo que $f(t)$ não é periódica e que para $|t|$ suficientemente grande, ela torna-se nula. Fazemos que para $|t| \geq L/2$, temos que $f(t) = 0$. Assim, a expansão em série de Fourier para $f(t)$, com $-L/2 \leq t \leq L/2$, tem as seguintes características:

- $F_L(t) = f(t)$ se $-L/2 \leq t \leq L/2$
- $F_L(t)$ é periódica com período L .

Assim, nesse intervalo de t e com $l = L/2$

$$f(t) = F_L(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_k e^{i2\pi kt/L}, \quad \text{sendo} \quad C_k = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} f(t) e^{-i2\pi kt/L} dt. \quad (\text{A.13})$$

No nosso caso, consideramos o sistema com condições de contorno periódicas e a caixa cúbica de lado L e volume V . Em uma dimensão, temos

$$f(x) = \frac{1}{L} f(k) \sum_{k=-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{i2\pi kx/L}, \quad \text{com} \quad \tilde{f}(k) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} dx f(x) e^{-i2\pi kx/L}. \quad (\text{A.14})$$

Em três dimensões, escrevemos que

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{l}=-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\vec{k}) \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{r} \right], \quad \text{onde } \vec{k} = 2\pi L\vec{l} \quad (\text{A.15})$$

sendo que $\vec{l} = (l_x, l_y, l_z)$ formam a rede de vetores no espaço de Fourier. Os coeficientes $\tilde{f}(k)$ são calculados usando

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \int_V d\vec{r} f(\vec{r}) \exp \left[-i\vec{k} \cdot \vec{r} \right]. \quad (\text{A.16})$$

Para o potencial ϕ , fazemos

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\nabla^2 \left[\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \tilde{\phi}(\vec{k}) \exp \left(i\vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right] \quad (\text{A.17})$$

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} k^2 \tilde{\phi}(\vec{k}) \exp \left[i\vec{k} \cdot \vec{r} \right]. \quad (\text{A.18})$$

Para a densidade de carga, temos:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \tilde{\rho}(\vec{k}) \exp \left[i\vec{r} \cdot \vec{k} \right]. \quad (\text{A.19})$$

Aplicando as equações (A.18) e (A.19) em (A.2), teremos

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} k^2 \tilde{\phi}(\vec{k}) \exp \left[i\vec{r} \cdot \vec{k} \right] = 4\pi \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \tilde{\rho}(\vec{k}) \exp \left[i\vec{r} \cdot \vec{k} \right] \quad (\text{A.20})$$

$$k^2 \tilde{\phi}(k) = 4\pi \tilde{\rho}(k), \quad (\text{A.21})$$

se $\rho = z\delta(\vec{r})$ para uma carga puntiforme no eixo-z. Logo:

$$\tilde{\rho}(\vec{k}) = \int_V d\vec{r} z\delta(\vec{r}) \exp \left[-i\vec{k} \cdot \vec{r} \right] = z, \quad (\text{A.22})$$

assim, de (A.21)

$$\tilde{\phi}(k) = \frac{4\pi z}{k^2} = \tilde{g}(k)z, \quad (\text{A.23})$$

onde $\tilde{g}(k)$ é chamada função de Green para uma única carga. Para uma coleção de cargas puntiformes, temos que é possível obter os coeficientes de Fourier do potencial utilizando a equação (A.9),

$$\tilde{\phi}(k) = \tilde{g}(k)\tilde{\rho}_p, \quad (\text{A.24})$$

com

$$\tilde{\rho}_p(k) = \int_V d\vec{r} \sum_{i=1}^N q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] = \sum_{i=1}^N q_i \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i]. \quad (\text{A.25})$$

Utilizamos o espaço de Fourier, pois a solução da equação de Poisson é simplesmente obtida pela multiplicação de $\tilde{\rho}(k)$ e $\tilde{g}(k)$.

Temos que o potencial no ponto r_i devido a uma distribuição de carga $\rho_1(r)$, que consiste numa soma periódica de gaussianas

$$\rho_1(r) = \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{n}} q_j (\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha|\vec{r} - (\vec{r}_j + \vec{n}L)|^2], \quad (\text{A.26})$$

pode ser calculado utilizando a equação de Poisson

$$-\nabla^2 \phi_1(r) = 4\pi\rho_1(r), \quad (\text{A.27})$$

ou na forma de Fourier,

$$k^2 \phi_1(k) = 4\pi\rho_1(k). \quad (\text{A.28})$$

Como

$$\rho_1(\vec{k}) = \int_V d\vec{r} \rho_1(\vec{r}) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}], \quad (\text{A.29})$$

teremos

$$\rho_1(\vec{k}) = \int_V d\vec{r} \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{n}} q_j (\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha|\vec{r} - (\vec{r}_j + \vec{n}L)|^2]. \quad (\text{A.30})$$

A integração da equação acima é feita somente no volume da caixa principal de simulação, porém o somatório em n garante que possamos incluir na distribuição as partículas imagens. Por conveniência, podemos realizar a integração sobre todo o espaço e, assim, eliminar o somatório em n . Logo,

$$\rho_1(\vec{k}) = \int_{\text{todo espaço}} d\vec{r} \sum_{j=1}^N \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}] q_j (\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha|\vec{r} - \vec{r}_j|^2]. \quad (\text{A.31})$$

Usando a mudança de variável $\vec{u} = \vec{r} + \vec{r}_j$, temos

$$\rho_1(\vec{k}) = \int_{\text{todo espaço}} d\vec{r} \sum_{j=1}^N q_j (\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{u} - i\vec{k} \cdot \vec{r}_j - \alpha u^2]. \quad (\text{A.32})$$

Podemos escrever que $-(\vec{a} + \vec{b})^2 + b^2 = -a^2 - 2\vec{a} \cdot \vec{b}$. Tomando $a^2 = \alpha u^2$ e $2\vec{a} \cdot \vec{b} = i\vec{k} \cdot \vec{u}$, é possível obter que

$$-i\vec{k} \cdot \vec{u} - \alpha u^2 = -\left(\sqrt{\alpha}\vec{u} + i\frac{\vec{k}}{2\sqrt{\alpha}}\right)^2 - \frac{k^2}{4\alpha} \quad (\text{A.33})$$

Levando a equação (A.33) na expressão (A.32), podemos escrever

$$\rho_1(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \exp[-k^2/(4\alpha)] \int d\vec{u} \exp \left[- \left(\sqrt{\alpha}\vec{u} + i\frac{\vec{k}}{2\sqrt{\alpha}} \right)^2 \right] \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (\text{A.34})$$

Sendo agora

$$\vec{x} = \left(\sqrt{\alpha}\vec{u} + i\frac{\vec{k}}{2\sqrt{\alpha}} \right). \quad (\text{A.35})$$

Logo,

$$\rho_1(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \exp[-k^2/(4\alpha)] \left(\frac{1}{\pi} \right)^{3/2} \int d\vec{x} \exp(-x^2). \quad (\text{A.36})$$

O resultado da integral acima é $\pi^{3/2}$, assim,

$$\rho_1(\vec{k}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \exp[-k^2/(4\alpha)]. \quad (\text{A.37})$$

Da equação de Poisson, encontramos

$$\phi_1(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{j=1}^N q_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \exp[-k^2/(4\alpha)] \quad (\text{A.38})$$

Aplicando a expressão (A.19) para ϕ_1 e utilizando a expressão acima, temos que

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi q_j}{V k^2} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)] \exp[-k^2/(4\alpha)], \quad (\text{A.39})$$

onde temos que o somatório é definido para $k \neq 0$ para que haja convergência da soma de Ewald. Por enquanto, fazemos a suposição de que o termo com $\vec{k} = 0$ é nulo. Assim, assumimos a situação em que o sistema está em um meio de constante dielétrica infinita para este termo.

Utilizando, finalmente, a equação (2.5) e aplicando nela o pontencial ϕ acima, obtemos que

$$U_1 = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\vec{k})|^2 \exp[-k^2/(4\alpha)], \quad (\text{A.40})$$

onde

$$\rho(\vec{k}) \equiv \sum_{i=1}^N q_i \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_i]. \quad (\text{A.41})$$

Sendo a Equação (A.40), a contribuição da interação eletrostática calculada no espaço recíproco ou espaço de Fourier.

A.2 Correção de Auto-interação

Na equação (A.40), há termos de auto-interação devido a nuvem carregada de carga q_i e a carga puntiforme q_i . Estes termos devem ser subtraídos da energia total para não ocorrer contagem excessiva.

A distribuição de carga é dada por

$$\rho_{\text{Gauss}} = -q_i(\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha r^2]. \quad (\text{A.42})$$

Usando a simetria esférica de ρ , podemos usar a equação de Poisson, escrevendo-a como

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \phi_{\text{Gauss}}(r)}{\partial r^2} = 4\pi \rho_{\text{Gauss}}(r), \quad (\text{A.43})$$

explicitando ρ , multiplicando por r e integrando de ∞ a r , a equação acima fica

$$-\frac{\partial r \phi_{\text{Gauss}}(r)}{\partial r} = 4\pi q_i (\alpha/\pi)^{3/2} \int_{\infty}^r dr r \exp[-\alpha r^2]. \quad (\text{A.44})$$

Como $dr^2 = 2r dr$, teremos

$$-\frac{\partial r \phi_{\text{Gauss}}(r)}{\partial r} = 2\pi q_i (\alpha/\pi)^{3/2} \int_{\infty}^r dr^2 \exp[-\alpha r^2]. \quad (\text{A.45})$$

Temos uma típica integral gaussiana, assim

$$-\frac{\partial r \phi_{\text{Gauss}}(r)}{\partial r} = -2q_i (\alpha/\pi)^{1/2} \exp[-\alpha r^2]. \quad (\text{A.46})$$

Integrando novamente, agora de 0 a r

$$r \phi_{\text{Gauss}}(r) = 2q_i (\alpha/\pi)^{1/2} \int_0^r dr \exp[-\alpha r^2], \quad (\text{A.47})$$

usando $\alpha r^2 = u^2$ como mudança de variável, obtemos o potencial ϕ

$$\phi_{\text{Gauss}}(r) = \frac{q_i}{r} \text{erf}(\sqrt{\alpha} r), \quad (\text{A.48})$$

onde $\text{erf}(\sqrt{\alpha} r)$ é a chamada função erro e dada por

$$\text{erf}(\sqrt{\alpha} r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\alpha} r} du \exp[-u^2]. \quad (\text{A.49})$$

Para o limite que $u \rightarrow 0$, podemos utilizar o primeiro termo da expansão da função exponencial em série de potências,

$$\phi_{\text{Gauss}}(r=0) = \frac{q_i}{r} \frac{2}{\sqrt{\pi}} u \left(1 + u + \frac{u^2}{2!} + \frac{u^3}{3!} + \dots \right), \quad (\text{A.50})$$

fazendo a aproximação

$$\phi_{\text{Gauss}}(r=0) = \frac{q_i}{r} \frac{2}{\sqrt{\pi}} u. \quad (\text{A.51})$$

Como $u = \sqrt{\alpha}r$, logo

$$\phi_{\text{Gauss}}(r=0) = 2q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}, \quad (\text{A.52})$$

ou seja, a energia total de auto-interação (U_{self}) é obtida aplicando o potencial da expressão (A.52) na equação (2.5), assim,

$$U_{\text{self}} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (\text{A.53})$$

A.3 Soma no Espaço Real

Temos que o potencial de curto alcance ϕ_{short} devido a carga puntiforme q_i circundada pela gaussiana de carga $-q_i$ é obtido tomando a diferença entre os potenciais provenientes dessas cargas. Utilizando as equações (A.3), na notação gaussiana, e (A.48), temos que

$$\phi_{\text{short}}(r) = \frac{q_i}{r} - \frac{q_i}{r} \text{erf}(\sqrt{\alpha}r), \quad (\text{A.54})$$

$$\phi_{\text{short}}(r) = \frac{q_i}{r} \text{erfc}(\sqrt{\alpha}r), \quad (\text{A.55})$$

onde a função erro complementar é dada por

$$\text{erfc}(\sqrt{\alpha}r) = 1 - \text{erf}(\sqrt{\alpha}r). \quad (\text{A.56})$$

Assim, a energia potencial de Coulomb no espaço real é

$$U_{\text{short}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha}r_{ij})}{r_{ij}}. \quad (\text{A.57})$$

Finalmente, reunindo as expressões (A.40), (A.53) e (A.57), temos a energia eletrostática total devido à interação coulombiana,

$$\begin{aligned} U_{\text{Coulomb}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha}r_{ij})}{r_{ij}} \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\vec{k})|^2 \exp[-k^2/(4\alpha)] \\ &- \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2, \end{aligned} \quad (\text{A.58})$$

que é, essencialmente, a expressão (2.9) apresentada no capítulo 2.

Referências Bibliográficas

- [1] GELB, L. D.; GUBBINS, K. E.; RADHAKRISHNAN, R.; SLIWINSKA-BARTKOWIAK, M. Phase separation in confined systems. *Rep. Prog. Phys.*, v. **62**, p. 1573, 1999.
- [2] MAHER, J. V.; GOLDBURG, W. I.; POHL, D. W.; LANZ, M. Critical behavior in gels saturated with binary liquid mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, v. **53**, p. 60, 1984.
- [3] BROCHARD, F.; DE GENNES, P. G. Phase transitions of binary mixtures in random media. *J. Phys. Lett.*, v. **44**, p. 785, 1983.
- [4] PAGE, K. S.; MONSON, P. A. Phase equilibrium in a molecular model of a fluid confined in a disordered porous material. *Phys. Rev. E*, v. **54**, p. R29, 1996.
- [5] MADDEN, W. G.; GLANDT, E. D. Distribution functions for fluids in random media. *J. Stat. Phys.*, v. **51**, p. 537, 1998.
- [6] DE GRANDIS, V. P.; GALLO, P.; ROVERE, M. Computer simulation of the phase diagram for a fluid confined in a fractal and disordered porous material. *Phys. Rev. E*, v. **70**, p. 061505, 2004.
- [7] DE GRANDIS, V. P.; GALLO, P.; ROVERE, M. Liquid-liquid coexistence in the phase diagram of a fluid confined in fractal porous materials. *Europhys. Lett.*, v. **75**, p. 901, 2006.
- [8] DE GRANDIS, V. P.; GALLO, P.; ROVERE, M. The phase diagram of confined fluids. *J. Mol. Liquids*, v. **134**, p. 90, 2007.
- [9] PAGE, K. S.; MONSON, P. A. Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material. *Phys. Rev. E*, v. **54**, p. 6557, 1996.
- [10] SARKISOV, L.; MONSON, P. A. Computer simulation of phase equilibrium for a fluid confined in a disordered porous structure. *Phys. Rev. E*, v. **61**, p. 7231, 2000.
- [11] BRENNAM, J. K.; DONG, W. Molecular simulation of the vapor-liquid phase behavior of Lennard-Jones mixtures in porous solids. *Phys. Rev. E*, v. **67**, p. 031503, 2003.
- [12] KUMAR, A. N.; SINGH, J. K. The effects of interaction range, porosity and molecular association on the phase equilibrium of a fluid confined in a disordered porous media. *Molec. Phys.*, v. **106**, p. 2277, 2008.

- [13] FISHER, M. E. The story of coulombic criticality. *J. Stat. Phys.*, v. **75**, p. 1, 1994.
- [14] STELL, G. Criticality and phase transitions in ionic fluids. *J. Stat. Phys.*, v. **78**, p. 197, 1995.
- [15] LEVIN, Y.; FISHER, M. E. Criticality in the hard-sphere ionic fluid. *Physica A*, v. **225**, p. 164, 1996.
- [16] VEGA, C.; ABASCAL, J. L. F.; MCBRIDE, C. The fluid-solid equilibrium for a charged hard sphere model revisited. *J. Chem. Phys.*, v. **119**, p. 964, 2003.
- [17] DEBYE, P.; HÜCKEL, E. The theory of electrolytes. i. lowering of freezing point and related phenomena. *Phys. Z.*, v. **24**, p. 185, 1923.
- [18] BJERRUM, N. *Mat.-Fys. Medd.*, v. **7**, p. 1, 1926.
- [19] FISHER, M. E.; LEVIN, Y. Criticality in ionic fluids: Debye-Hückel theory, Bjerrum, and beyond. *Phys. Rev. Lett.*, v. **71**, p. 3826, 1993.
- [20] LEVIN, Y.; LI, X. J.; FISHER, M. E. Coulombic criticality in general dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, v. **73**, p. 2716, 1994.
- [21] DIEHL, A.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Phase transitions and tricriticality in the lattice restricted primitive model supplemented by short-range interactions. *J. Chem. Phys.*, v. **118**, p. 4993, 2003.
- [22] HUANG, K. *Statistical mechanics*. New York: John Wiley, 1987.
- [23] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Critical parameters of the restricted primitive model. *J. Chem. Phys.*, v. **116**, p. 3007, 2002.
- [24] LÜIJTEN, E.; FISHER, M. E.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Universality class of criticality in the restricted primitive model electrolyte. *Phys. Rev. Lett.*, v. **88**, p. 185701, 2002.
- [25] KIM, Y. C.; FISHER, M. E. Discretization dependence of criticality in model fluids: A hard-core electrolyte. *Phys. Rev. Lett.*, v. **92**, p. 185703, 2004.
- [26] KIM, Y. C.; FISHER, M. E.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Universality of ionic criticality: Size- and charge-asymmetric electrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, v. **95**, p. 195703, 2005.
- [27] PITZER, K. S. Critical phenomena in ionic fluids. *Acc. Chem. Res.*, v. **23**, p. 333, 1990.
- [28] SINGH, R. R.; PITZER, K. S. Near critical coexistence curve and critical exponent of an ionic fluid. *J. Chem. Phys.*, v. **92**, p. 6775, 1990.
- [29] JAPAS, M. L.; LEVELT-SENGERS, J. N. H. Critical-behavior of a conducting ionic solution near its consolute point. *J. Phys. Chem.*, v. **94**, p. 5361, 1990.

- [30] NARAYANAN, T.; PITZER, K. S. Critical-behavior of ionic fluids. *J. Phys. Chem.*, v. **98**, p. 9170, 1994.
- [31] WIEGAND, S.; LEVELT-SENGERS, J. N. H.; ZHANG, K. J.; BRIGGS, M. E.; GAMMON, R. W. Discrepancies in turbidity measurements in the ionic binary mixture triethyl n-hexyl ammonium triethyl n-hexyl boride in diphenyl ether. *J. Chem. Phys.*, v. **106**, p. 2777, 1997.
- [32] JARDAT, M.; H.-LEE, B.; VLACHY, V. Self-diffusion coefficients of ions in the presence of charged obstacles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. **10**, p. 449, 2008.
- [33] DOMINGUEZ, H.; RIVERA, M. Diffusion of charged fluids in charged porous matrices. *J. Chem. Phys.*, v. **123**, p. 066101, 2005.
- [34] DOMINGUEZ, H.; LEE, B. H.; VLACHY, V.; PIZIO, O. Adsorption of electrolyte in a templated hard-sphere matrix. predictions of the continuum replica Ornstein-Zernike approach. *Physica A*, v. **324**, p. 469, 2003.
- [35] LUKSIC, M.; LEE, B. H.; TOCHIMANI, S. B.; PIZIO, O. Solvent primitive model for electrolyte solutions in disordered porous matrices of charged species. replica Ornstein-Zernike theory and grand canonical Monte Carlo simulations. *Mol. Phys.*, v. **110**, p. 17, 2012.
- [36] PIZIO, O.; SOKOLOWSKI, S. Phase behavior of the restricted primitive model of ionic fluids with association in slitlike pores. density-functional approach. *J. Chem. Phys.*, v. **122**, p. 144707, 2005.
- [37] BUYUKDAGLI, S.; MANGHI, M.; PALMERI, J. Ionic capillary evaporation in weakly charged nanopores. *Phys. Rev. Lett.*, v. **105**, p. 158103, 2010.
- [38] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [39] EWALD, P. *Ann. Phys.*, v. **64**, p. 695–707, 1921.
- [40] KENT, P. R. C. *Techniques and applications of quantum Monte Carlo*. 1999. Tese (Doutorado em Física) - University of Cambridge, Robinson College, Cambridge, 1999.
- [41] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press, 2002.
- [42] PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; KUMAR, S. K. Large lattice discretization effects on the phase coexistence of ionic fluids. *Phys. Rev. Lett.*, v. **83**, p. 2981, 1999.
- [43] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. On the equivalence of continuum and lattice models for fluids. *J. Chem. Phys.*, v. **112**, p. 7132, 2000.

- [44] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, v. **21**, p. 1087, 1953.
- [45] NORMAN, G. E.; FILINOV, V. S. Investigations of phase transitions by a Monte Carlo method. *High Temp.*, v. **7**, p. 216, 1969.
- [46] ORKOULAS, G.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Free energy and phase equilibria for the restricted primitive model of ionic fluids from Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, v. **101**, p. 1452, 1994.
- [47] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, v. **61**, p. 813, 1987.
- [48] FERRENBURG, A. M.; SWENDSEN, R. H. New Monte Carlo technique for studying phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, v. **61**, p. 2635, 1988.
- [49] BINDER, K. Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, v. **43**, p. 119, 1981.
- [50] BRUCE, A. D.; WILDING, N. B. Scaling fields and universality of the liquid-gas critical point. *Phys. Rev. Lett.*, v. **68**, p. 193, 1992.
- [51] PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Monte Carlo methods for phase equilibria of fluids. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. **12**, p. 25, 2000.
- [52] TSYPIN, M. M.; BLOTE, H. W. J. Probability distribution of the order parameter for the three-dimensional ising-model universality class: A high-precision Monte Carlo study. *Phys. Rev. E*, v. **62**, p. 73, 2000.
- [53] SENGERS, J. V.; LEVELT-SENGERS, J. N. H. Thermodynamic behavior of fluids near the critical point. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. **37**, p. 189, 1986.
- [54] KIM, Y. C.; FISHER, M. E. Fluid coexistence close to criticality: scaling algorithms for precise simulation. *Comput. Phys. Commun.*, v. **169**, p. 295, 2005.
- [55] THEODOROU, D. N.; SUTER, U. W. Geometrical considerations in model systems with periodic boundaries. *J. Chem. Phys.*, v. **82**, p. 955, 1985.