

# Gotas e pontes capilares na escala nanométrica

Alexandre Barros de Almeida

Orientador: Prof. Adriano M. Alencar



Instituto de Física  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



2017

## Sumário

- Introdução
  - Definição de capilaridade, exemplos e nosso trabalho
- Metodologia
  - Teoria capilar macroscópica das interfaces com diferentes geometrias
  - Modelo atomístico e dinâmica molecular
  - Modelo gás de rede e Monte Carlo
- Resultados
  - Gotas e pontes capilares
  - Ruptura das pontes capilares
  - Flutuações de gotas
- Conclusões

●○○○○ Definição de capilaridade.

○○○○○○○○○○

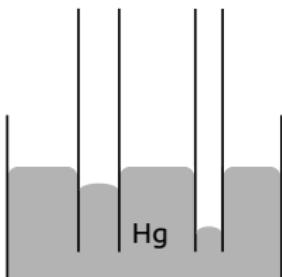
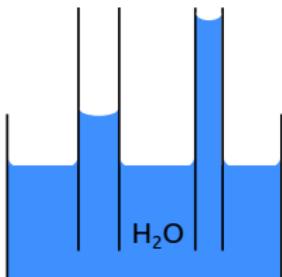
○○○○

○○○○○○○○○○

○○

A **capilaridade** ocorre devido às forças de **coesão** e **adesão** entre a superfície de um líquido e de um outro meio, e se evidencia quando esse líquido fica sujeito a uma **condição de confinamento**.

### Forças de coesão e adesão.

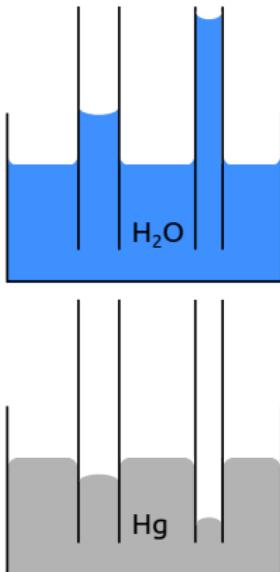


Preenchimento capilar.

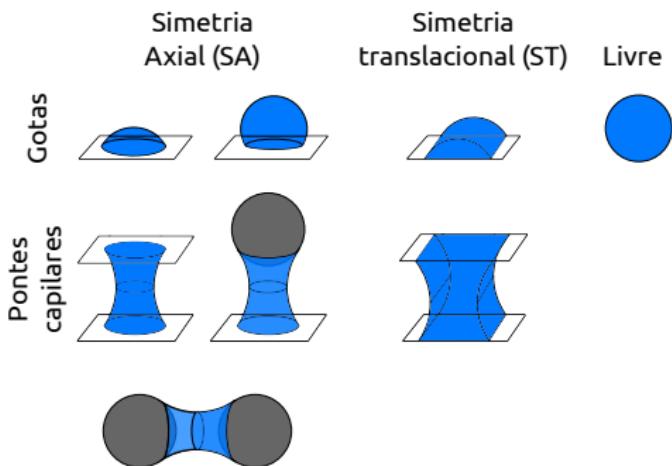
●○○○○ Definição de capilaridade.

A **capilaridade** ocorre devido às forças de **coesão** e **adesão** entre a superfície de um líquido e de um outro meio, e se evidencia quando esse líquido fica sujeito a uma **condição de confinamento**.

## Forças de coesão e adesão.

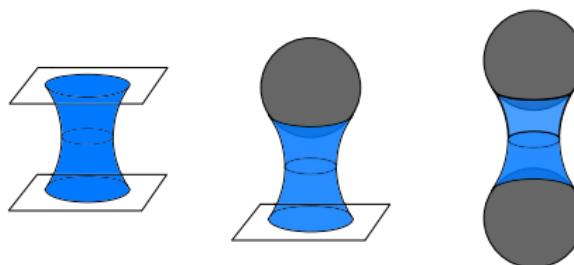


Preenchimento capilar.

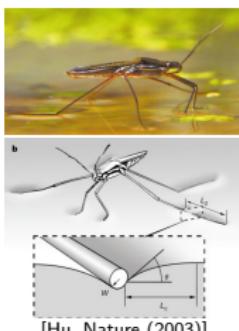


Exemplos da capilaridade nas escalas macro e micrométrica.

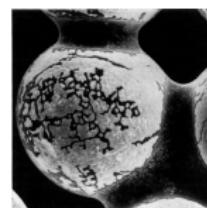
As pontes capilares são encontradas nas mais diversas situações.



[Hornbaker, Nature (1997)]



[Hu, Nature (2003)]



[Huppmann, Acta Metallurgica (1975)]

Exemplos da capilaridade nas escalas macro e micrométrica.

# Capilaridade nos trabalhos do LabM<sup>2</sup>

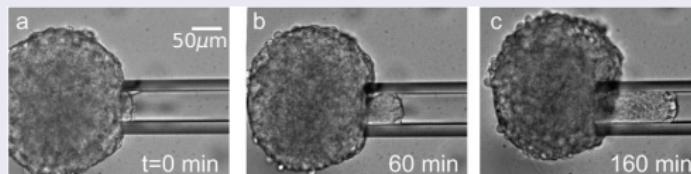
## Microfluídos: Estudo da formação de emulsões.



Exemplos da capilaridade nas escalas macro e micrométrica.

# Capilaridade nos trabalhos do LabM<sup>2</sup>

Microreologia celular: **micropipeta de aspiração** para medir tensão superficial e propriedades mecânicas.

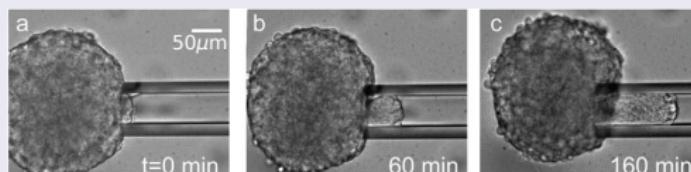


[Guevorkian, Phys. Rev. Lett (2010)]

Exemplos da capilaridade nas escalas macro e micrométrica.

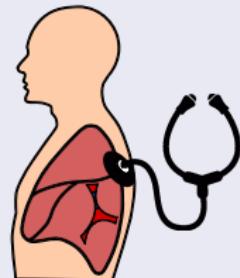
Capilaridade nos trabalhos do LabM<sup>2</sup> 

**Microreologia celular: micropipeta de aspiração para medir tensão superficial e propriedades mecânicas.**



[Ghevorkian, Phys. Rev. Lett. (2010)]

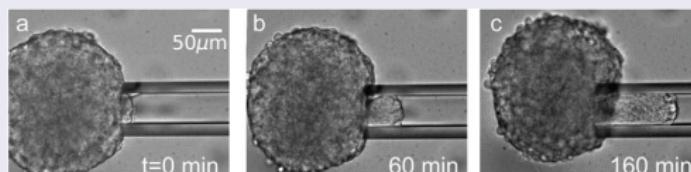
Fisiologia pulmonar: emissão do **ruído de crepitação** durante a inspiração e expiração devido à formação e ruptura de pontes capilares.



**Exemplos da capilaridade nas escalas macro e micrométrica.**

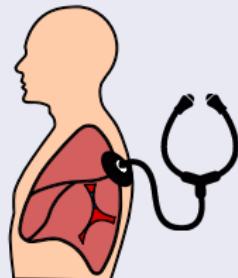
Capilaridade nos trabalhos do LabM<sup>2</sup> 

**Microreologia celular: micropipeta de aspiração para medir tensão superficial e propriedades mecânicas.**



[Ghevorkian, Phys. Rev. Lett. (2010)]

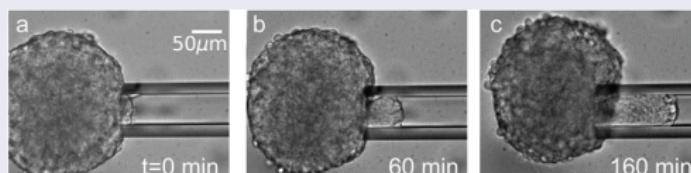
**Fisiologia pulmonar:** emissão do ruído de crepitação durante a inspiração e expiração devido à formação e ruptura de pontes capilares.



- Inspiração → Expansão dos pulmões → Ruptura → Ruído de crepitação;

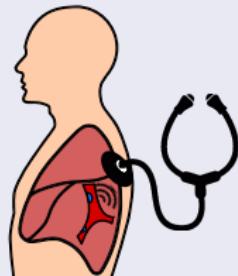
Capilaridade nos trabalhos do LabM<sup>2</sup> 

**Microreologia celular: micropipeta de aspiração para medir tensão superficial e propriedades mecânicas.**



[Guevorkian, Phys. Rev. Lett. (2010)]

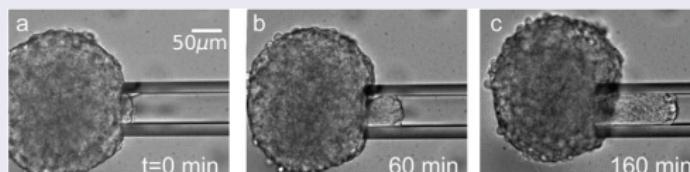
**Fisiologia pulmonar:** emissão do ruído de crepitação durante a inspiração e expiração devido à formação e ruptura de pontes capilares.



- Inspiração → Expansão dos pulmões → Ruptura → Ruído de crepitação;

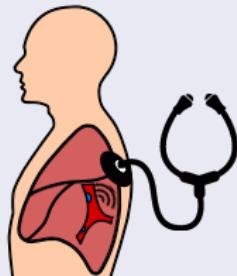
Capilaridade nos trabalhos do LabM<sup>2</sup> 

**Micromecanica cellular: micropipeta de aspiração para medir tensão superficial e propriedades mecânicas.**



[Guevorkian, Phys. Rev. Lett. (2010)]

**Fisiologia pulmonar:** emissão do **ruído de crepitação** durante a inspiração e expiração devido à formação e ruptura de pontes capilares.

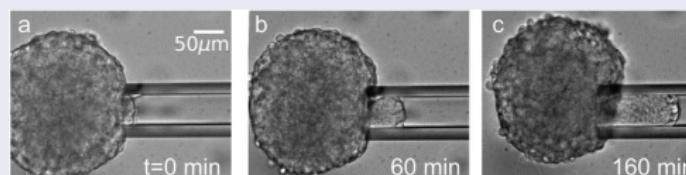


- Inspiração → Expansão dos pulmões → Ruptura → Ruído de crepitação;
  - Expiração → Compressão dos pulmões → Formação → Ruído de crepitação.

Exemplos da capilaridade nas escalas macro e micrométrica.

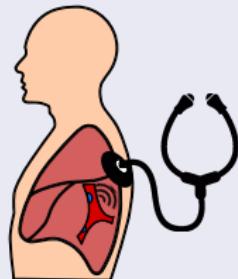
# Capilaridade nos trabalhos do LabM<sup>2</sup>

Microreologia celular: **micropipeta de aspiração** para medir tensão superficial e propriedades mecânicas.

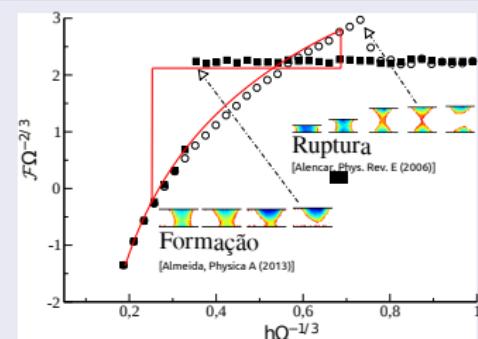


[Guevorkian, Phys. Rev. Lett (2010)]

Fisiologia pulmonar: emissão do **ruído de crepitação** durante a inspiração e expiração devido à formação e ruptura de pontes capilares.



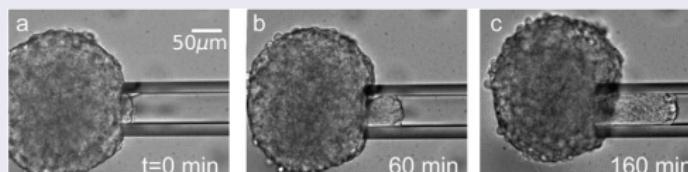
- Inspiração → Expansão do pulmões → Ruptura → Ruído de crepitação;
- Expiração → Compressão dos pulmões → Formação → Ruído de crepitação.



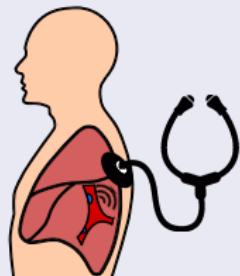
Exemplos da capilaridade nas escalas macro e micrométrica.

## Capilaridade nos trabalhos do LabM<sup>2</sup>

Microreologia celular: **micropipeta de aspiração** para medir tensão superficial e propriedades mecânicas.



Fisiologia pulmonar: emissão do **ruído de crepitação** durante a inspiração e expiração devido à formação e ruptura de pontes capilares.



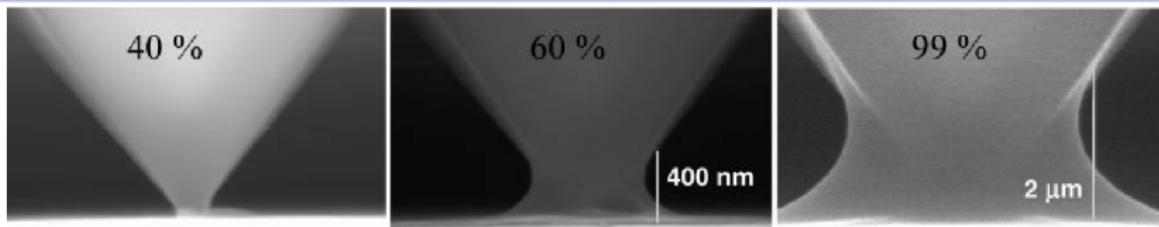
- Inspiração → Expansão do pulmões → Ruptura → Ruído de crepitação;
- Expiração → Compressão dos pulmões → Formação → Ruído de crepitação.

**Estágio de doutorado sanduíche na Yeshiva University:**

- Método de *Umbrella*;
- Outras geometrias;
- Início dos estudos com dinâmica molecular.

Exemplos da capilaridade na escala nanométrica.

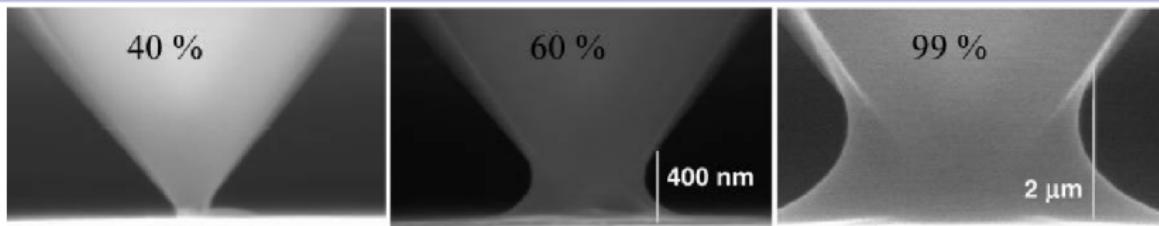
Em um ambiente com umidade, moléculas de água podem condensar na ponta do Microscópio de Força Atômica (MFA) formando uma ponte capilar.



[Weeks, Langmuir (2005)]

Exemplos da capilaridade na escala nanométrica.

Em um ambiente com umidade, moléculas de água podem condensar na ponta do Microscópio de Força Atômica (MFA) formando uma ponte capilar.

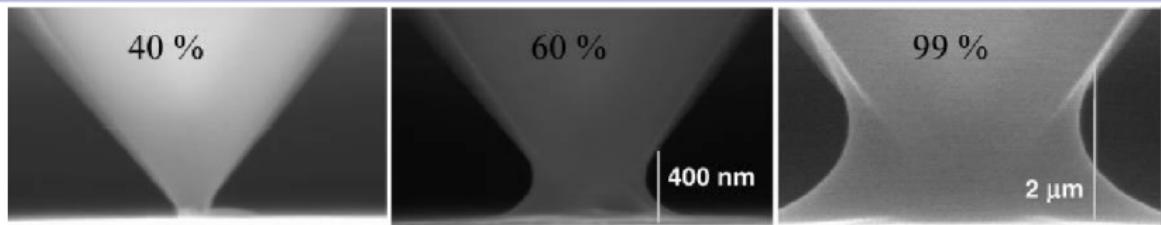


[Weeks, Langmuir (2005)]

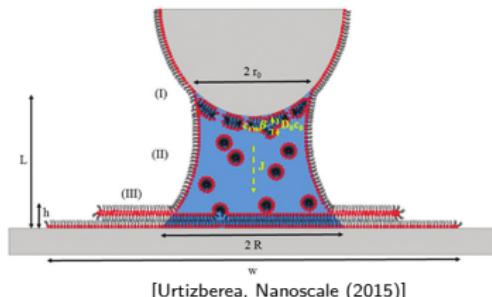
Ponte capilar → Força de adesão capilar

Exemplos da capilaridade na escala nanométrica.

Em um ambiente com umidade, moléculas de água podem condensar na ponta do Microscópio de Força Atômica (MFA) formando uma ponte capilar.



[Weeks, Langmuir (2005)]



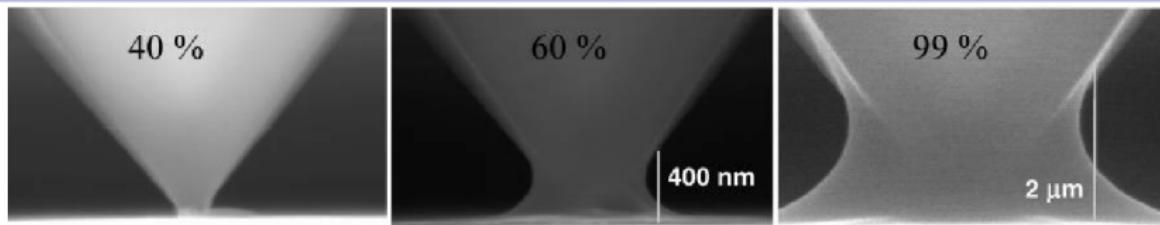
[Urtizbereka, Nanoscale (2015)]

### Ponte capilar → Força de adesão capilar

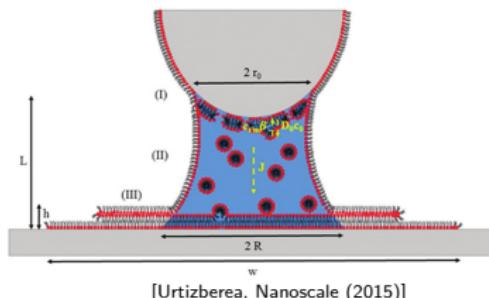
- Transporte de tinta através da ponte líquida durante o processo de nanolitografia “Dip-Pen”;

Exemplos da capilaridade na escala nanométrica.

Em um ambiente com umidade, moléculas de água podem condensar na ponta do Microscópio de Força Atômica (MFA) formando uma ponte capilar.



[Weeks, Langmuir (2005)]



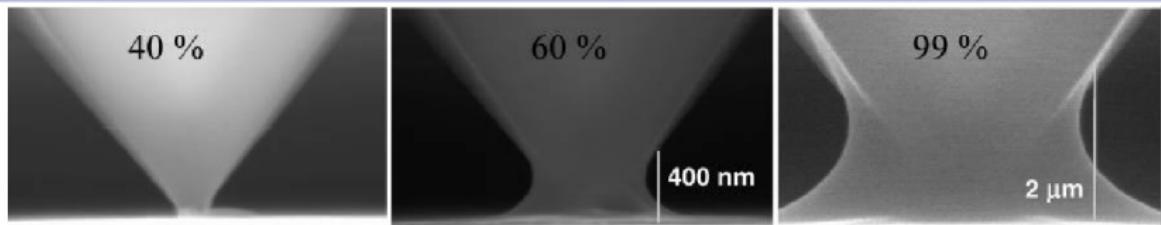
[Urtizberea, Nanoscale (2015)]

### Ponte capilar → Força de adesão capilar

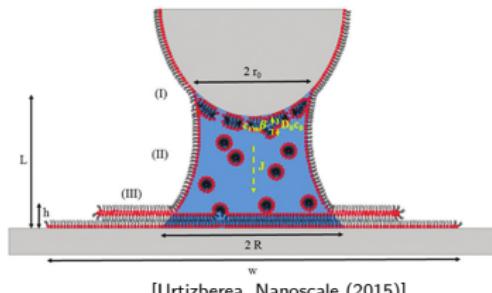
- Transporte de tinta através da ponte líquida durante o processo de nanolitografia “Dip-Pen”;
- Mudanças na força capilar podem ocasionar instabilidade e perda de controle ao se fazer imagens com MFA;

#### **Exemplos da capilaridade na escala nanométrica.**

Em um ambiente com umidade, **moléculas de água podem condensar na ponta do Microscópio de Força Atômica (MFA) formando uma ponte capilar**.



[Weeks, Langmuir (2005)]



[Urtizberea, Nanoscale (2015)]

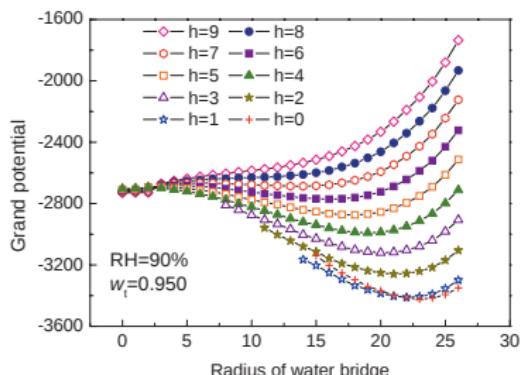
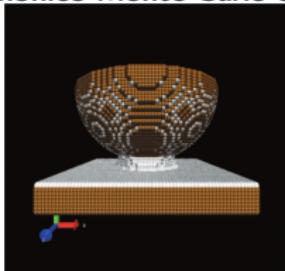
Ponte capilar → Força de adesão capilar

- Transporte de tinta através da ponte líquida durante o processo de nanolitografia “Dip-Pen”;
  - Mudanças na força capilar podem ocasionar instabilidade e perda de controle ao se fazer imagens com MFA;
  - As amostras podem ser deformadas ou movidas devido à força de adesão capilar;

Exemplos da capilaridade na escala nanométrica.

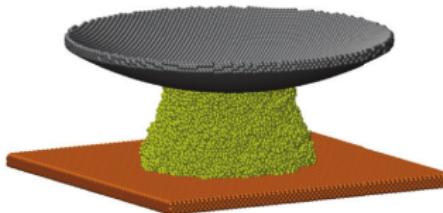
# Estudo da capilaridade na escala nanométrica com simulações.

## Grande Canônico Monte Carlo com TFD:

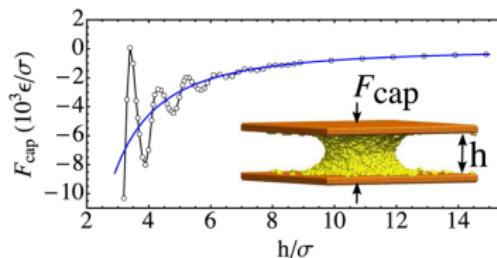


[Men, J. Chem. Phys. (2009)]

## Dinâmica Molecular:



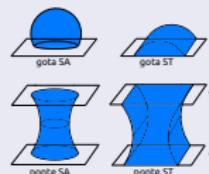
[Cheng, PRE (2014)]



[Cheng, Langmuir (2016)]

# Avaliar os fundamentos da teoria capilar (TC) macroscópica em fenômenos capilares da escala nanométrica.

## Primeira etapa: estudo de quatro geometrias



- Simulação atomística e dinâmica molecular (DM);
- Avaliar o ângulo de contato  $\theta_c$ ;
- Avaliar a energia livre  $\mathcal{F} = \gamma_{LS}A_{LS} + \gamma_{LG}A_{LG} + \gamma_{SG}A_{SG}$ .

## Segunda etapa: estudar o diagrama de fase $(h, \theta_c)$ das pontes SA.



- Na região de estabilidade, repetir os mesmos procedimentos da **primeira etapa**;
- Estudar o processo de ruptura.

## Terceira etapa: estudar a flutuação do centro de massa de gotas.



- Avaliar a flutuação com o cálculo do expoente de Hurst.

Conceitos básicos da teoria capilar macroscópica.

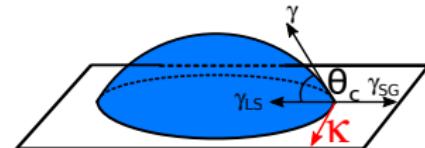
# Equação de Young, curvatura média e equação de Young-Laplace.

## Equação de Young:

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma}$$

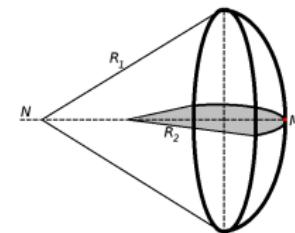
$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma} - \frac{\kappa}{\gamma} \frac{1}{r_B}$$

$$\cos \theta_c = \cos \theta_\infty - \frac{\kappa}{\gamma} \frac{1}{r_B}$$



## Curvatura média (H):

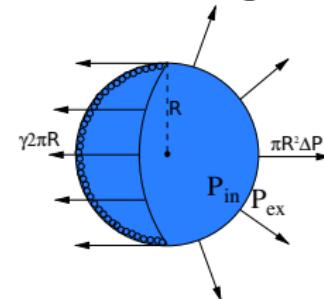
$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$



## Equação de Young-Laplace:

$$\frac{\Delta P}{\gamma} = \frac{2}{R}$$

$$\frac{\Delta P}{\gamma} = 2H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

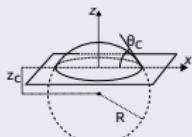


○○○○○ ○●○○○○○○○○ ○○○○ ○○○○○○○○○○ ○○ ○○

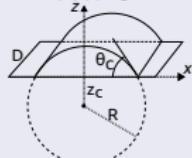
Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

## Perfis teóricos $r(z)$ das superfícies que descrevem interfaces em equilíbrio.

### Gotas SA e ST, e pontes ST:



Gota SA



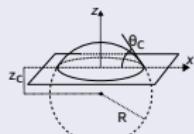
Gota ST

○○○○○ ○●○○○○○○○○ ○○○○ ○○○○○○○○○○ ○○ ○○

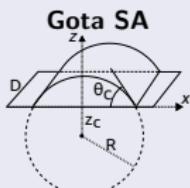
Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

# Perfis teóricos $r(z)$ das superfícies que descrevem interfaces em equilíbrio.

## Gotas SA e ST, e pontes ST:



$$F_z(z) = F_\gamma(z) + F_P(z) = 0$$



$$2\pi r\gamma \cos \xi - P_{\text{ex}} r^2 \pi + P_{\text{in}} \pi r^2 = 0$$

$$r(z)^2 + (z - z_c)^2 = R^2$$

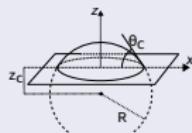
$$\theta_c = 90 + \frac{180}{\pi} \arcsin \left( \frac{z_c}{R} \right)$$

**Gota ST**

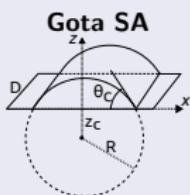
Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

# Perfis teóricos $r(z)$ das superfícies que descrevem interfaces em equilíbrio.

Gotas SA e ST, e pontes ST:



$$F_z(z) = F_\gamma(z) + F_P(z) = 0$$

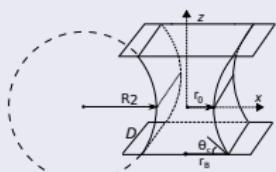


$$2\pi r\gamma \cos \xi - P_{\text{ex}} r^2 \pi + P_{\text{in}} \pi r^2 = 0$$

$$r(z)^2 + (z - z_c)^2 = R^2$$

$$\theta_c = 90 + \frac{180}{\pi} \arcsin \left( \frac{z_c}{R} \right)$$

**Gota ST**



**Ponte ST**

$$F_z(0) = F_z(z)$$

$$z^2 + (r - r_c)^2 = R_2^2$$

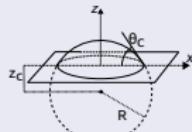
$$r_c = r_0 - R_2$$

○○○○○ ○●○○○○○○○○ ○○○○ ○○○○○○○○○○ ○○

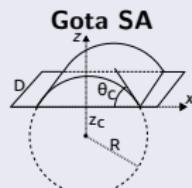
Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

# Perfis teóricos $r(z)$ das superfícies que descrevem interfaces em equilíbrio.

## Gotas SA e ST, e pontes ST:



$$F_z(z) = F_\gamma(z) + F_P(z) = 0$$

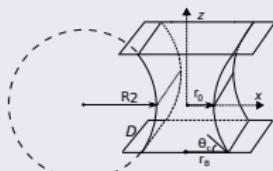


$$2\pi r\gamma \cos \xi - P_{\text{ex}} r^2 \pi + P_{\text{in}} \pi r^2 = 0$$

$$r(z)^2 + (z - z_c)^2 = R^2$$

$$\theta_c = 90 + \frac{180}{\pi} \arcsin \left( \frac{z_c}{R} \right)$$

**Gota ST**



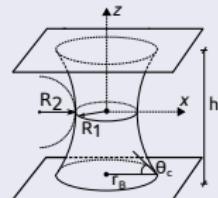
**Ponte ST**

$$F_z(0) = F_z(z)$$

$$z^2 + (r - r_c)^2 = R_2^2$$

$$r_c = r_0 - R_2$$

## Ponte SA:



$$F_z(0) = F_z(z)$$

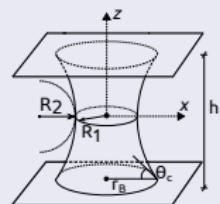
$$-\gamma 2\pi r_0 + (\pi r_0^2) P_{\text{in}} - (\pi r_0^2) P_{\text{ex}} + \gamma 2\pi r \cos \xi - (\pi r^2) P_{\text{in}} + (\pi r^2) P_{\text{ex}} = 0$$

$$\frac{dz}{dr} = \pm \frac{\sqrt{H(r^2 - r_0^2) + r_0}}{\sqrt{r^2 - [H(r^2 - r_0^2) + r_0]^2}}$$

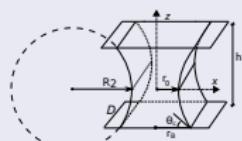
Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

## Grandezas medidas com o perfil teórico $r(z)$ das pontes SA e ST:

### Ponte SA



### Ponte ST



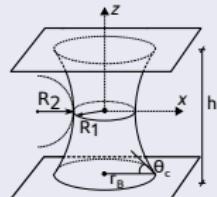
Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

## Grandezas medidas com o perfil teórico $r(z)$ das pontes SA e ST:

### Ponte SA

#### Ângulo de contato $\theta_c$

- Superfície hidrofílica



$$\theta_c = \frac{180^\circ}{\pi} \arctan \left( \frac{dz}{dr} \Big|_{r_B} \right)$$

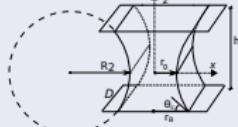
- Superfície hidrofóbica

$$\theta_c = 180^\circ - \frac{180^\circ}{\pi} \arctan \left( \frac{dz}{dr} \Big|_{r_B} \right)$$

### Ponte ST

#### Ângulo de contato $\theta_c$

- Superfícies hidrofílica e hidrofóbica

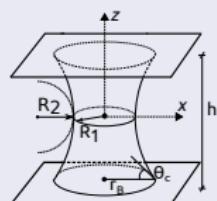


$$\theta_c = 90^\circ + \frac{180^\circ}{\pi} \arcsin \left( \frac{h/2}{R_2} \right)$$

Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

## Grandezas medidas com o perfil teórico $r(z)$ das pontes SA e ST:

### Ponte SA



#### Força de adesão capilar $F_{z,\text{base}}$

$$F_z(z) = F_\gamma(z) + F_P(z)$$

$$F_{z,\text{base}} = 2\pi\gamma r_B \sin \theta_c - 2\pi\gamma H r_B^2$$

### Ponte ST

#### Força de adesão capilar $F_{z,\text{base}}$

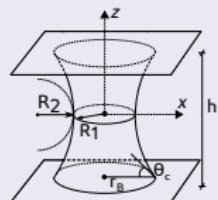
$$F_z(z) = F_\gamma(z) + F_P(z)$$

$$F_{z,\text{base}} = 2D\gamma \sin \theta_c - 4\gamma H D r_B$$

Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

## Grandezas medidas com o perfil teórico $r(z)$ das pontes SA e ST:

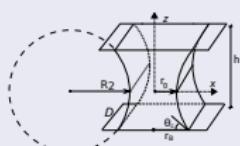
### Ponte SA



#### Força na região do pescoço $F_{z,pçō}$

$$F_{z,pçō} = 2\pi\gamma\mathcal{C} = 2\pi\gamma(r_0 - Hr_0^2)$$

### Ponte ST



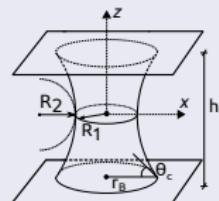
#### Força na região do pescoço $F_{z,pçō}$

$$F_{z,pçō} = 2\gamma\mathcal{C} = 2\gamma D - 4\gamma HDr_0$$

Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

## Grandezas medidas com o perfil teórico $r(z)$ das pontes SA e ST:

### Ponte SA



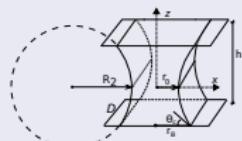
#### Pressão de Laplace $P_L$ e $P_{LYL}$

$$P_L = \frac{F_\gamma - F_{z,\text{base}}}{A_B} = \frac{2\pi\gamma r_B \sin \theta_c - F_{z,\text{base}}}{\pi r_B^2}$$

$$P_{LYL} = \Delta P = 2\gamma H$$

### Ponte ST

#### Pressão de Laplace $P_L$ e $P_{LYL}$



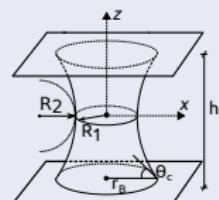
$$P_L = \frac{F_\gamma - F_{z,\text{base}}}{A_B} = \frac{2\gamma D \sin \theta_c - F_{z,\text{base}}}{2r_B D}$$

$$P_{LYL} = \Delta P = 2\gamma H$$

Gotas e pontes capilares com simetria axial e translacional.

## Grandezas medidas com o perfil teórico $r(z)$ das pontes SA e ST:

### Ponte SA



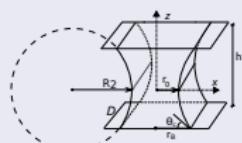
### Cálculo da tensão superficial da interface líquido-gás $\gamma$

$$F_{z,\text{base}} = F_{z,\text{pçō}}$$

$$F_{z,\text{base}} = 2\pi\gamma C = 2\pi\gamma(r_0 - Hr_0^2)$$

### Ponte ST

### Cálculo da tensão superficial da interface líquido-gás $\gamma$



$$F_{z,\text{base}} = F_{z,\text{pçō}}$$

$$F_{z,\text{base}} = 2\gamma C = 2\gamma D - 4\gamma HDr_0$$

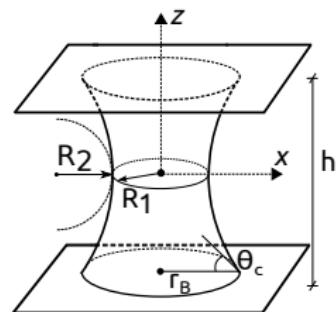
# Solução analítica da ponte SA.

## Energia livre da superfície $\mathcal{F}(h)$

$$\mathcal{F}(h) = \gamma A_R(h) + \gamma_{LS} A_B(h) + \gamma_{GS}(A_T - A_B(h)) + c$$

$$c = -\gamma_{GS} A_T$$

$$\mathcal{F}(h) = \gamma(A_R(h) - \cos \theta_c A_B(h))$$



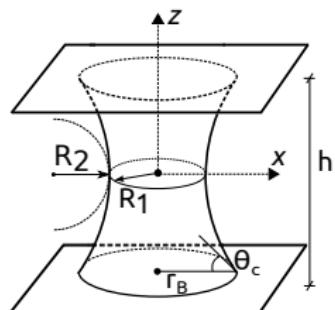
# Solução analítica da ponte SA.

## Energia livre da superfície $\mathcal{F}(h)$

$$\mathcal{F}(h) = \gamma A_R(h) + \gamma_{LS} A_B(h) + \gamma_{GS} (A_T - A_B(h)) + c$$

$$c = -\gamma_{GS} A_T$$

$$\mathcal{F}(h) = \gamma (A_R(h) - \cos \theta_c A_B(h))$$



Área das interfaces líquido-gás  $A_R(h)$  e líquido-sólido  $A_B(h)$

$$A_B(h) = \pi(r(h/2)^2 + r(-h/2)^2)$$

$$A_R(h) = \int_{-h/2}^{h/2} 2\pi r(z) \sqrt{1 + \left(\frac{dr(z)}{dz}\right)^2} dz$$

# Solução analítica da ponte SA.

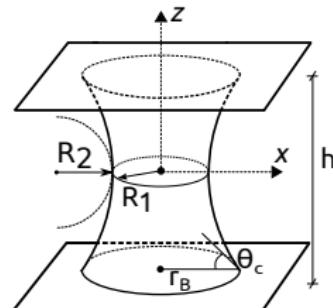
## Energia livre da superfície $\mathcal{F}(h)$

$$\mathcal{F}(h) = \gamma A_R(h) + \gamma_{LS} A_B(h) + \gamma_{GS} (A_T - A_B(h)) + c$$

$$c = -\gamma_{GS} A_T$$

$$\mathcal{F}(h) = \gamma (A_R(h) - \cos \theta_c A_B(h))$$

$$\mathcal{F}(h) = \gamma \pi \left\{ 2 \int_{-h/2}^{h/2} r(z) \sqrt{1 + \left( \frac{dr(z)}{dz} \right)^2} dz + \cos \theta_c (r(h/2)^2 + r(-h/2)^2) \right\}$$



Área das interfaces líquido-gás  $A_R(h)$  e líquido-sólido  $A_B(h)$

$$A_B(h) = \pi (r(h/2)^2 + r(-h/2)^2)$$

$$A_R(h) = \int_{-h/2}^{h/2} 2\pi r(z) \sqrt{1 + \left( \frac{dr(z)}{dz} \right)^2} dz$$

Teoria capilar macroscópica para as pontes SA simétricas e assimétricas.

**Minimização** do funcional  $\mathcal{F} - 2\gamma H\Omega \rightarrow$  perfil analítico  $r(z)$  da ponte SA.

**Minimização** do funcional  $\mathcal{F} - 2\gamma H\Omega \rightarrow$  perfil analítico  $r(z)$  da ponte SA.

### Superfícies hidrofílicas $\theta_c < \pi/2$ :

$$z(r) = \pm s \int_A^r \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

### **Superfícies hidrofóbicas $\theta_c > \pi/2$ :**

$$z(r) = \pm \int_r^B \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

Teoria capilar macroscópica para as pontes SA simétricas e assimétricas.

## Minimização do funcional $\mathcal{F} - 2\gamma H \Omega \rightarrow$ perfil analítico $r(z)$ da ponte SA.

**Superfícies hidrofílicas**  $\theta_c < \pi/2$ :

$$z(r) = \pm s \int_A^r \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

**Superfícies hidrofóbicas**  $\theta_c > \pi/2$ :

$$z(r) = \pm \int_r^B \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

Raios mínimo  $A$  e máximo  $B$  do perfil  $r(z)$ :

$$AB = \frac{C}{H} \quad A^2 + B^2 = \frac{1}{H^2} - 2\frac{C}{H} \quad C = \frac{F'_{z,\text{base}}}{2\pi\gamma}$$

Teoria capilar macroscópica para as pontes SA simétricas e assimétricas.

## Minimização do funcional $\mathcal{F} - 2\gamma H\Omega \rightarrow$ perfil analítico $r(z)$ da ponte SA.

**Superfícies hidrofílicas**  $\theta_c < \pi/2$ :

$$z(r) = \pm s \int_A^r \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

**Superfícies hidrofóbicas**  $\theta_c > \pi/2$ :

$$z(r) = \pm \int_r^B \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

Raios mínimo  $A$  e máximo  $B$  do perfil  $r(z)$ :

$$AB = \frac{C}{H} \quad A^2 + B^2 = \frac{1}{H^2} - 2\frac{C}{H} \quad C = \frac{F'_{z,\text{base}}}{2\pi\gamma}$$

Perfil  $r(z)$  da ponte SA estável determinado a partir de  $F_z(0) = F_z(z)$ :

$$\frac{dz}{dr} = \pm \frac{|H(r^2 - r_0^2) + r_0|}{\sqrt{r^2 - [H(r^2 - r_0^2) + r_0]^2}}$$

○○○○○ ○○○●○○○○○ ○○○○ Teoria capilar macroscópica para as pontes SA simétricas e assimétricas.

## Minimização do funcional $\mathcal{F} - 2\gamma H\Omega \rightarrow$ perfil analítico $r(z)$ da ponte SA.

**Superfícies hidrofílicas**  $\theta_c < \pi/2$ :

$$z(r) = \pm s \int_A^r \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

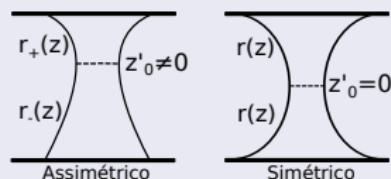
**Superfícies hidrofóbicas**  $\theta_c > \pi/2$ :

$$z(r) = \pm \int_r^B \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

Raios mínimo  $A$  e máximo  $B$  do perfil  $r(z)$ :

$$AB = \frac{C}{H} \quad A^2 + B^2 = \frac{1}{H^2} - 2\frac{C}{H} \quad C = \frac{F'_{z, \text{base}}}{2\pi\gamma}$$

Estabilidade do perfil  $r(z)$ : **Assimétrico** ( $z'_0 \neq 0$ ) e **Simétrico** ( $z'_0 = 0$ )



Teoria capilar macroscópica para as pontes SA simétricas e assimétricas.

## Minimização do funcional $\mathcal{F} - 2\gamma H\Omega \rightarrow$ perfil analítico $r(z)$ da ponte SA.

**Superfícies hidrofílicas**  $\theta_c < \pi/2$ :

$$z(r) = \pm s \int_A^r \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

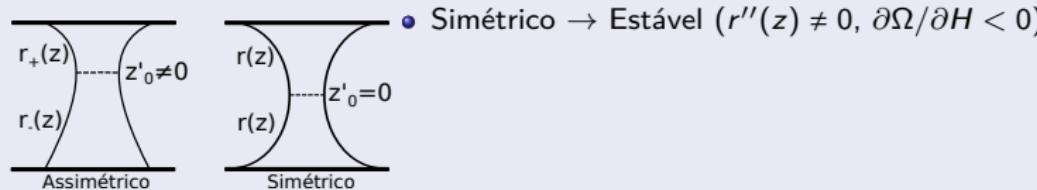
**Superfícies hidrofóbicas**  $\theta_c > \pi/2$ :

$$z(r) = \pm \int_r^B \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

Raios mínimo  $A$  e máximo  $B$  do perfil  $r(z)$ :

$$AB = \frac{C}{H} \quad A^2 + B^2 = \frac{1}{H^2} - 2\frac{C}{H} \quad C = \frac{F'_{z,\text{base}}}{2\pi\gamma}$$

Estabilidade do perfil  $r(z)$ : **Assimétrico** ( $z'_0 \neq 0$ ) e **Simétrico** ( $z'_0 = 0$ )



Teoria capilar macroscópica para as pontes SA simétricas e assimétricas.

# Minimização do funcional $\mathcal{F} - 2\gamma H\Omega \rightarrow$ perfil analítico $r(z)$ da ponte SA.

**Superfícies hidrofílicas**  $\theta_c < \pi/2$ :

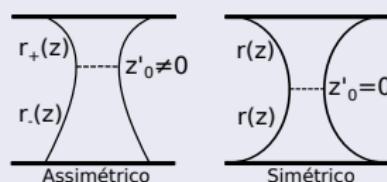
$$z(r) = \pm s \int_A^r \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

**Superfícies hidrofóbicas**  $\theta_c > \pi/2$ :

$$z(r) = \pm \int_r^B \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

Raios mínimo  $A$  e máximo  $B$  do perfil  $r(z)$ :

$$AB = \frac{C}{H} \quad A^2 + B^2 = \frac{1}{H^2} - 2\frac{C}{H} \quad C = \frac{F'_{z,\text{base}}}{2\pi\gamma}$$

Estabilidade do perfil  $r(z)$ : **Assimétrico** ( $z'_0 \neq 0$ ) e **Simétrico** ( $z'_0 = 0$ )

- Simétrico → Estável ( $r''(z) \neq 0, \partial\Omega/\partial H < 0$ )
- Assimétrico → Instável ( $r''(z) = 0$ )

Teoria capilar macroscópica para as pontes SA simétricas e assimétricas.

# Minimização do funcional $\mathcal{F} - 2\gamma H\Omega \rightarrow$ perfil analítico $r(z)$ da ponte SA.

**Superfícies hidrofílicas**  $\theta_c < \pi/2$ :

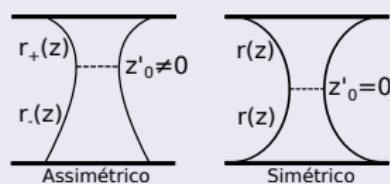
$$z(r) = \pm s \int_A^r \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

**Superfícies hidrofóbicas**  $\theta_c > \pi/2$ :

$$z(r) = \pm \int_r^B \frac{dx(AB + x^2)}{\sqrt{(B^2 - x^2)(x^2 - A^2)}} + z'_0$$

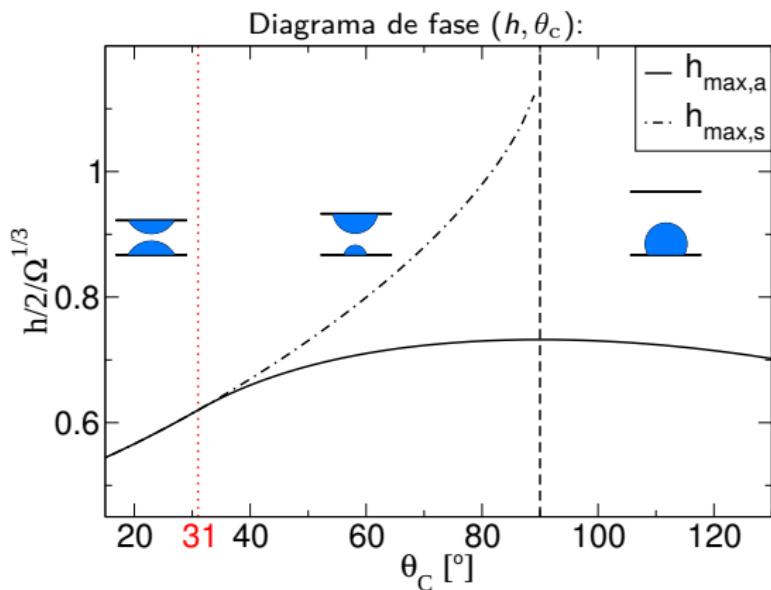
Raios mínimo  $A$  e máximo  $B$  do perfil  $r(z)$ :

$$AB = \frac{C}{H} \quad A^2 + B^2 = \frac{1}{H^2} - 2\frac{C}{H} \quad C = \frac{F'_{z,\text{base}}}{2\pi\gamma}$$

Estabilidade do perfil  $r(z)$ : **Assimétrico** ( $z'_0 \neq 0$ ) e **Simétrico** ( $z'_0 = 0$ )

- Simétrico → Estável ( $r''(z) \neq 0, \partial\Omega/\partial H < 0$ )
- Assimétrico → Instável ( $r''(z) = 0$ )
- Ruptura dependendo de  $\theta_c$ :
  - Simétrica ( $h_{\max,s}$ ) →  $\partial\Omega/\partial H = 0$
  - Assimétrica ( $h_{\max,a}$ ) →  $r''(h/2) = r''(-h/2) = 0$

# Diagrama de fase ( $\theta_c, h$ ) e solução analítica da ponte SA.



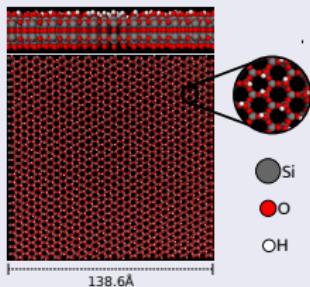
Grandezas calculadas analiticamente ( $\Omega, \theta_c$  e  $h$ ):

- Energia livre  $\mathcal{F}'(h)$
- Forças  $F'_{\text{base},z}$
- Pressão de Laplace  $P'_L$
- Raio do pescoço  $r'_0$

Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

# Dinâmica molecular utilizando os modelos das placas de $\beta$ -cristobalita e da molécula de água SPC/E.

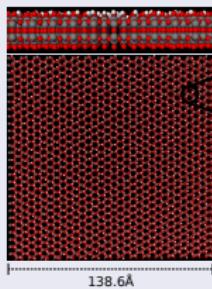
## Placa de $\beta$ -cristobalita hidroxilizada



Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

# Dinâmica molecular utilizando os modelos das placas de $\beta$ -cristobalita e da molécula de água SPC/E.

## Placa de $\beta$ -cristobalita hidroxilizada



	$q_0$ (e)	$\sigma$ (nm)	$\varepsilon$ ( $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ )
O	-0.7100	0.3154	0.1550
Si	0.3100	0.3795	0.1275
H	0.4000	0.0000	0.0000

- Somente os átomos Si, O, e H da primeira camada (**grupo silanol**) da placa possuem interação Coulombiana com as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Quatro camadas de  $\text{SiO}_2$  reproduzindo a face (111) da cristobalita;
- Si e O fixos;
- H pode se mover em um círculo;
- Alterando a polaridade  $k$  das placas, implica em alterar  $\theta_C$ :  

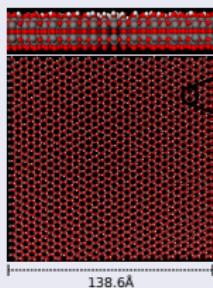
$$\vec{p} = k \times \vec{p}_0$$

$$\vec{p}_0 = \vec{p}_{\text{SiO}} + \vec{p}_{\text{OH}}$$
- Para  $k = 0$  não há átomos de H aderidos.

Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

# Dinâmica molecular utilizando os modelos das placas de $\beta$ -cristobalita e da molécula de água SPC/E.

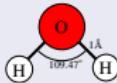
## Placa de $\beta$ -cristobalita hidroxilizada



	$q_0 (\text{e})$	$\sigma (\text{nm})$	$\varepsilon (\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}})$
O	-0.7100	0.3154	0.1550
Si	0.3100	0.3795	0.1275
H	0.4000	0.0000	0.0000

- Somente os átomos Si, O, e H da primeira camada (**grupo silanol**) da placa possuem interação Coulombiana com as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Quatro camadas de  $\text{SiO}_2$  reproduzindo a face (111) da cristobalita;
- Si e O fixos;
- H pode se mover em um círculo;
- Para  $k = 0$  não há átomos de H aderidos.

## Água SPC/E



Modelo rígido

Três sítios

$$\sigma_{OO} = 3.166 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon_{OO} = 0.1553 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

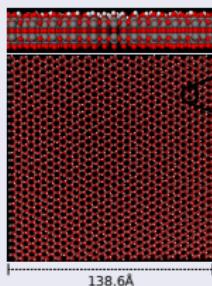
$$q_O = -0.8476 \text{ e}$$

$$q_H = +0.4238 \text{ e}$$

Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

# Dinâmica molecular utilizando os modelos das placas de $\beta$ -cristobalita e da molécula de água SPC/E.

## Placa de $\beta$ -cristobalita hidroxilizada



Distância (nm)	
Si-O	0.151
O-O	0.247
O-H	0.1
Si-H	0.296

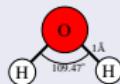
  

OH	Ângulo Si-O-H ( $^{\circ}$ )
	109.27

	$q_0$ (e)	$\sigma$ (nm)	$\varepsilon$ ( $Kcal/mol$ )
O	-0.7100	0.3154	0.1550
Si	0.3100	0.3795	0.1275
H	0.4000	0.0000	0.0000

- Somente os átomos Si, O, e H da primeira camada (**grupo silanol**) da placa possuem interação Coulombiana com as moléculas de  $H_2O$ ;
- Quatro camadas de  $SiO_2$  reproduzindo a face (111) da cristobalita;
- Si e O fixos;
- H pode se mover em um círculo;
- Para  $k = 0$  não há átomos de H aderidos.

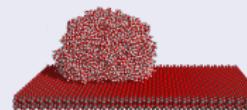
## Água SPC/E



Modelo rígido  
Três sítios

$$\begin{aligned} \sigma_{OO} &= 3.166 \text{ \AA} \\ \varepsilon_{OO} &= 0.1553 \frac{Kcal}{mol} \\ q_O &= -0.8476 \text{ e} \\ q_H &= +0.4238 \text{ e} \end{aligned}$$

## Dinâmica molecular

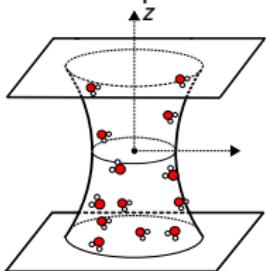


- **Método PPPM:**  $\vec{r}_{\mu} \approx \sum \vec{r}_{pp}(r_{\mu\nu}) + \sum \vec{r}_{pm}(r_{\mu\nu})$ .
- **Algoritmo de Verlet:**  $\vec{r}_{\mu}(t + \delta t) \approx 2\vec{r}_{\mu}(t) - \vec{r}_{\mu}(t - \delta t) + \frac{\vec{r}_{\mu}(t)}{2m} \delta t^2$
- **Termostato de Nosé-Hoover:** Considera o banho térmico como uma parte integrante do sistema,  $s$  e  $\dot{s}$
- **Algoritmo SHAKE:** Vínculo nas distâncias das ligações O-H

Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

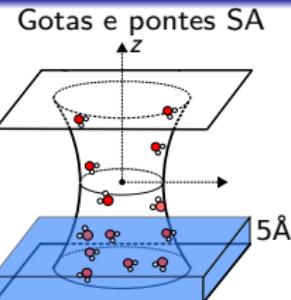
## Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.

Gotas e pontes SA



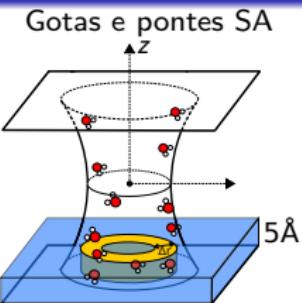
Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

## Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.



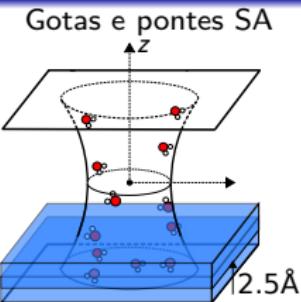
Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

## Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.



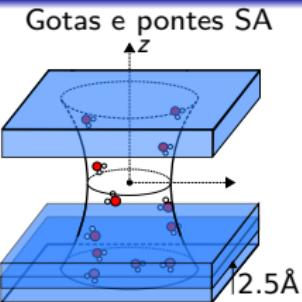
Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

## Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.



Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

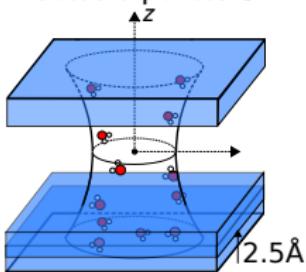
## Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.



Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

## Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.

Gotas e pontes SA



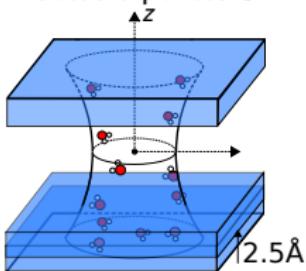
Após as médias das configurações

- Densidade média  $\rho_c(r)$  para cada caixa;

Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

# Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.

Gotas e pontes SA

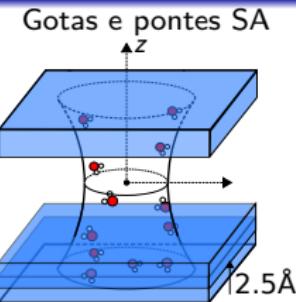


## Após as médias das configurações

- Densidade média  $\rho_c(r)$  para cada caixa;
- Sabendo  $\rho_c(r) = 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ , determina-se o perfil  $r_p(z)$ ;

Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

# Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.

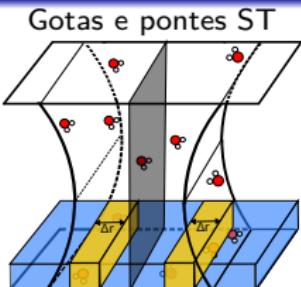


## Após as médias das configurações

- Densidade média  $\rho_c(r)$  para cada caixa;
- Sabendo  $\rho_c(r) = 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ , determina-se o perfil  $r_p(z)$ ;
- Média de  $r_p(z)$  entre  $z > 0$  e  $z < 0$ .

Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

## Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.

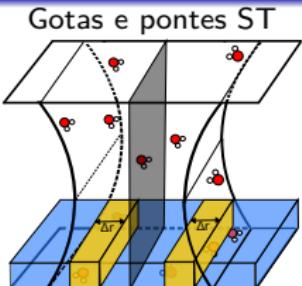


### Após as médias das configurações

- Densidade média  $\rho_c(r)$  para cada caixa;
- Sabendo  $\rho_c(r) = 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ , determina-se o perfil  $r_p(z)$ ;
- Média de  $r_p(z)$  entre  $z > 0$  e  $z < 0$ .

Modelo atomístico para estudar gotas e pontes SA e ST.

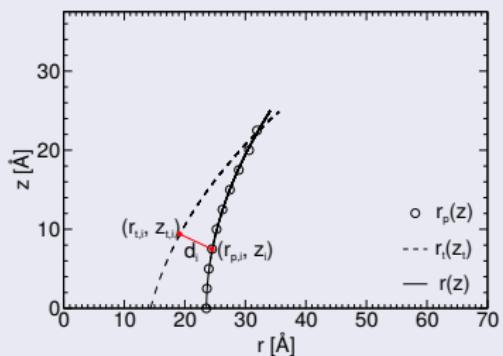
# Cálculo dos perfis $r_p(z)$ das gotas e pontes SA e ST utilizando as configurações geradas na DM, e ajuste do perfil teórico $r(z)$ obtido da TC.



## Após as médias das configurações

- Densidade média  $\rho_c(r)$  para cada caixa;
- Sabendo  $\rho_c(r) = 0.2\text{g}/\text{cm}^3$ , determina-se o perfil  $r_p(z)$ ;
- Média de  $r_p(z)$  entre  $z > 0$  e  $z < 0$ .

## Ajuste do perfil teórico $r(z)$ ao perfil $r_p(z)$ :



- $(R, z_c) \rightarrow$  gotas SA e ST;
- $(H(r_0, R_2), r_0) \rightarrow$  pontes SA;
- $(R_2, r_c) \rightarrow$  pontes ST

$$d_i = \sqrt{(r_{t,i} - r_{p,i})^2 + (z_{t,i} - z_i)^2}$$

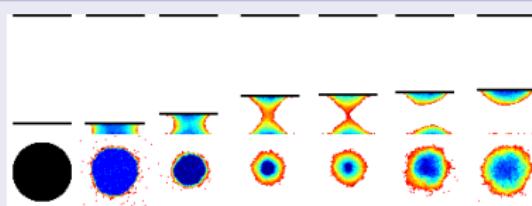
$$\epsilon = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} d_i^2}$$

- Cálculo numérico das áreas das interfaces líquido-gás  $A_R$  e sólido-líquido  $A_B$  e dos volume  $\Omega$ :

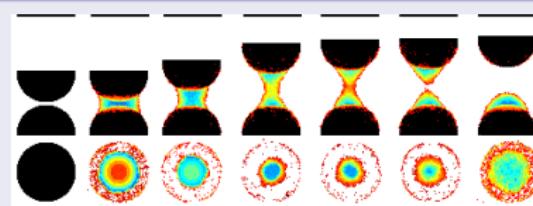
Modelo gás de rede

# Estudo das interfaces das gotas SA e livres.

Ponte SA aderida a dois planos.



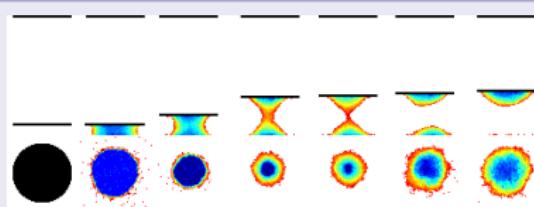
Ponte SA aderida a dois hemisférios.



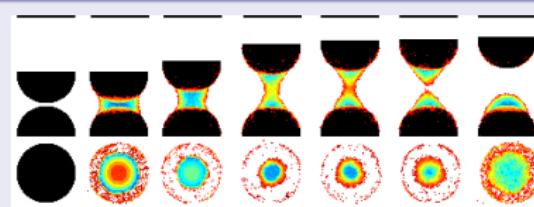
Modelo gás de rede

# Estudo das interfaces das gotas SA e livres.

Ponte SA aderida a dois planos.



Ponte SA aderida a dois hemisférios.



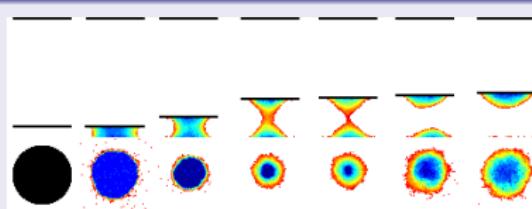
$$\mathcal{H}_{GR} = \frac{J}{2} \sum_1^V E_m$$

$$E_\mu = \sum_{k=1}^{26} J_{i(\mu)j(\nu)}$$

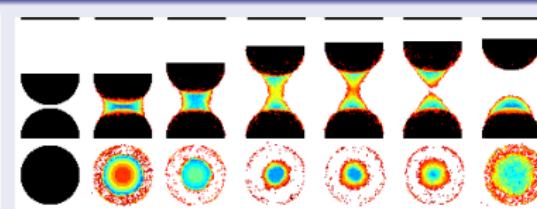
$$(i,j) = s, l, g$$

# Estudo das interfaces das gotas SA e livres.

Ponte SA aderida a dois planos.



Ponte SA aderida a dois hemisférios.

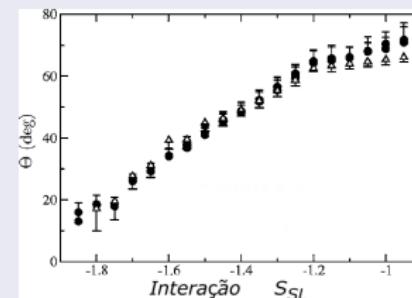


- Método de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis;
- Dinâmica de Kawasaki;
- Ângulo de contato ( $\theta_c \rightarrow J_{ls}$ );

$$\mathcal{H}_{GR} = \frac{J}{2} \sum_1^V E_m$$

$$E_\mu = \sum_{k=1}^{26} J_{i(\mu)j(\nu)}$$

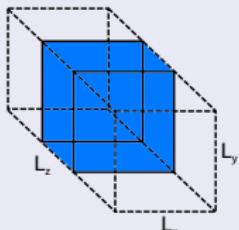
$$(i,j) = s, l, g$$



[Alencar, PRE (2006)]

## Outros métodos.

Método Kirkwood-Buff (KB) para o cálculo da tensão superficial  $\gamma$ .

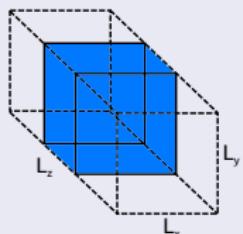


$$\gamma = \frac{L_z}{4} \langle 2P_{zz} - P_{xx} - P_{yy} \rangle$$

$P_{xx}$  e  $P_{yy}$  são as componentes paralelas e  $P_{zz}$  é a componente perpendicular dos tensores de pressão.

## Outros métodos.

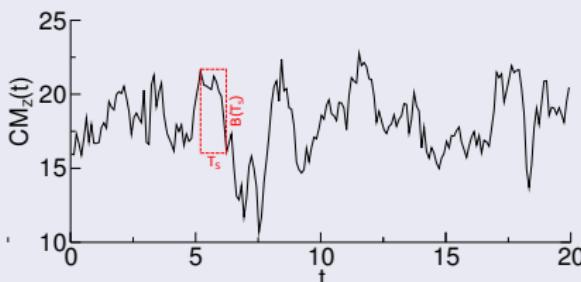
Método Kirkwood-Buff (KB) para o cálculo da tensão superficial  $\gamma$ .



$$\gamma = \frac{L_z}{4} \langle 2P_{zz} - P_{xx} - P_{yy} \rangle$$

$P_{xx}$  e  $P_{yy}$  são as componentes paralelas e  $P_{zz}$  é a componente perpendicular dos tensores de pressão.

Cálculo do expoente de Hurst  $\lambda$  da flutuação do centro de massa CM das gotas, e avaliar as componentes na coordenada z e no plano xy.

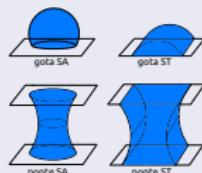


$$B(T_S) = CM_z(t) - CM_z(t + T_S)$$
$$\langle B(T_S)^2 \rangle \propto T_S^{2\lambda}$$

- $\lambda = 1/2 \rightarrow$  movimento Browniano;
- $\lambda < 1/2 \rightarrow$  movimento anti-persistent;
- $\lambda > 1/2 \rightarrow$  movimento persistente;
- $\lambda = 0 \rightarrow$  movimento confinado.

# Procedimentos da execução das simulações

## Primeira etapa: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.



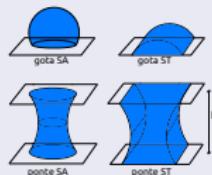
- $L = 140\text{\AA}$ ;
- $T = 300\text{ K}$ ;
- $\delta t = 1.0\text{ fs}$ ;
- $r_{\text{corte}} = 10\text{ \AA}$ ;
- Acurácia PPPM:  $1 \times 10^{-5}$ ;
- Polaridade:  $0.0 < k < 0.6$ .

- Outros parâmetros:

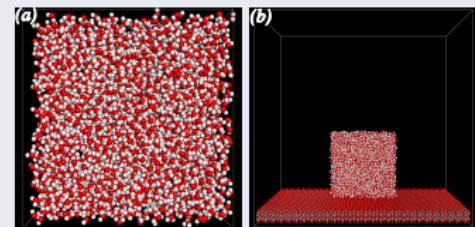
	N	pontes		gotas		
		SA	ST	SAp	SAG	ST
	L(Å)	3375	9897	3375	6750	9897
	h(Å)	140	140	140	280	140

# Procedimentos da execução das simulações

**Primeira etapa:** Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.

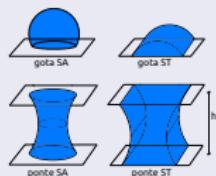


- $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ;
- $T = 300 \text{ K}$ .



# Procedimentos da execução das simulações

## Primeira etapa: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.



### Simulações:

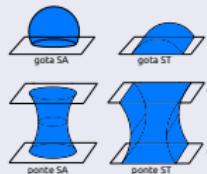
- $\Delta t = 5 \text{ ns}$ : uma configuração a cada  $1 \text{ ps}$ ;
- Média: 2000 configurações.

**Pontes SA e ST:** Cálculo das forças (Coulomb e LJ) resultantes  $\vec{F}_{\text{placa},i}$  nas placas ( $i = 1, 2$ ) a cada  $1 \text{ ps}$ :

$$\vec{F}_{\text{placa},i} = \sum_{\mu \in \text{placa},i} \vec{f}_\mu$$

# Procedimentos da execução das simulações

## Primeira etapa: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.



### Simulações:

- $\Delta t = 5 \text{ ns}$ : uma configuração a cada 1ps;
- Média: 2000 configurações.

**Pontes SA e ST:** Cálculo das forças (Coulomb e LJ) resultantes  $\vec{F}_{\text{placa},i}$  nas placas ( $i = 1, 2$ ) a cada 1 ps:

$$\vec{F}_{\text{placa},i} = \sum_{\mu \in \text{placa},i} \vec{f}_\mu$$

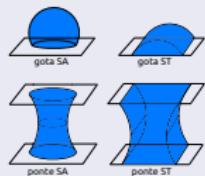
## Segunda etapa: Capilaridade das pontes SA avaliando o diagrama de fase ( $\theta_c, h$ ).



- Mesmos parâmetros da **primeira etapa**;
- Polaridade:  $0.0 < k < 0.6$ , e  $k = 0.65, 0.66, 0.67$ ;
- $h \rightarrow h' = h + 5 \text{ \AA}$ ;  $\vec{r}_{\text{placa},i} \rightarrow \vec{r}_{\text{placa},1} \pm 0.01\hat{k} \text{ \AA}$ , durante 250 fs;
- Para  $h = 55 \text{ \AA}$  executamos  $\Delta t_{\text{sim}} = 5 \text{ ns}$ , e  $h > 55 \text{ \AA}$  executamos  $\Delta t_{\text{sim}} = 3 \text{ ns}$ .

# Procedimentos da execução das simulações

## Primeira etapa: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.



### Simulações:

- $\Delta t = 5 \text{ ns}$ : uma configuração a cada 1ps;
- Média: 2000 configurações.

**Pontes SA e ST:** Cálculo das forças (Coulomb e LJ) resultantes  $\vec{F}_{\text{placa},i}$  nas placas ( $i = 1, 2$ ) a cada 1 ps:

$$\vec{F}_{\text{placa},i} = \sum_{\mu \in \text{placa},i} \vec{f}_\mu$$

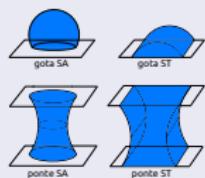
## Segunda etapa: Capilaridade das pontes SA avaliando o diagrama de fase ( $\theta_c, h$ ).



- $h_S$ : altura em que a ponte SA é estável;
- Primeira altura crítica:  $h_{C'} \equiv h_S + 5 \text{ \AA}$ ;
- Segunda altura crítica  $h_C$ :  $h = h_S + 2.5 \text{ \AA}$ ;
- Se a ponte SA não romper em  $\Delta t_{\text{sim}} = 20 \text{ ns}$ :  $h = (h_S + 2.5) + 1.25 \text{ \AA}$  e a simulação é executada até a ponte SA se romper.

# Procedimentos da execução das simulações

## Primeira etapa: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.



### Simulações:

- $\Delta t = 5 \text{ ns}$ : uma configuração a cada 1ps;
- Média: 2000 configurações.

**Pontes SA e ST:** Cálculo das forças (Coulomb e LJ) resultantes  $\vec{F}_{\text{placa},i}$  nas placas ( $i = 1, 2$ ) a cada 1 ps:

$$\vec{F}_{\text{placa},i} = \sum_{\mu \in \text{placa},i} \vec{f}_\mu$$

## Segunda etapa: Capilaridade das pontes SA avaliando o diagrama de fase ( $\theta_c, h$ ).



- $h_S$ : altura em que a ponte SA é estável;
- Primeira altura crítica:  $h_{C'} \equiv h_S + 5 \text{ \AA}$ ;
- Segunda altura crítica  $h_C$ :  $h = h_S + 2.5 \text{ \AA}$ ;
- Se a ponte SA não romper em  $\Delta t_{\text{sim}} = 20 \text{ ns}$ :  $h = (h_S + 2.5) + 1.25 \text{ \AA}$  e a simulação é executada até a ponte SA se romper.

## Terceira etapa: Estudar a flutuação das interfaces na escala nanométrica

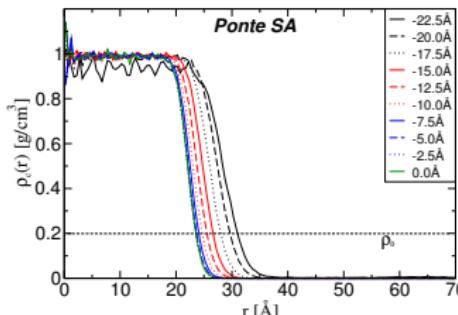
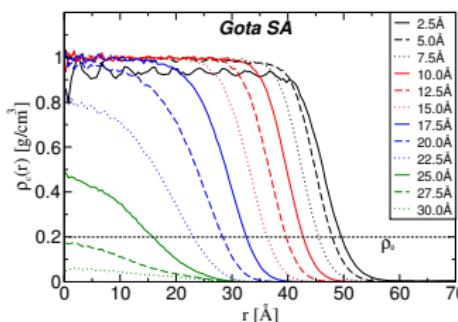
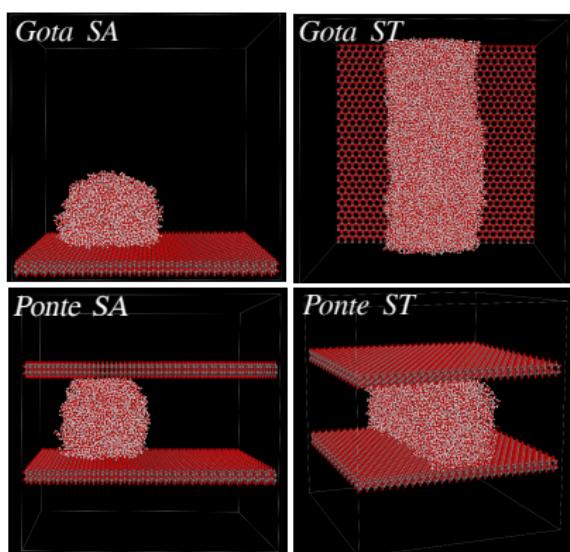


- DM e MC, sendo 10000 e 20000 configurações, respectivamente.
- $N = 2575$ .

## Perfil das gotas e pontes SA e ST.

## Ajustes dos perfis teóricos $r(z)$ aos perfis $r_p(z)$ obtidos da simulação de DM do modelo atomístico.

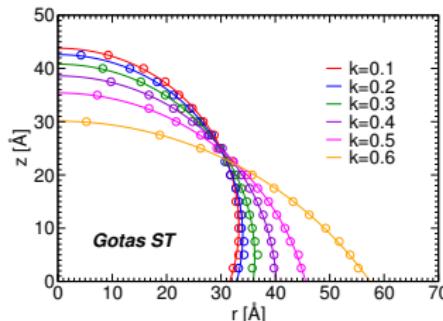
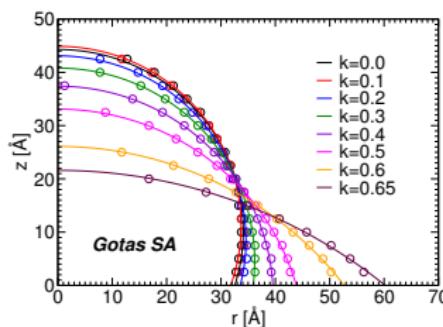
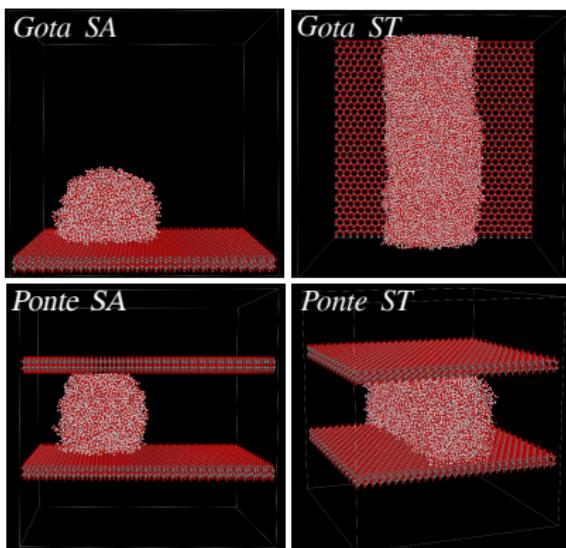
### Exemplos de $\rho_c(r)$



#### Ajustes das normas

**Ajustes dos perfis teóricos  $r(z)$  aos perfis  $r_p(z)$  obtidos da simulação de DM do modelo atomístico.**

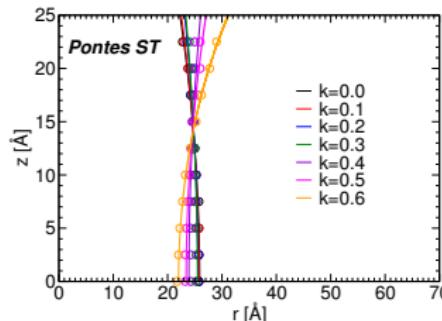
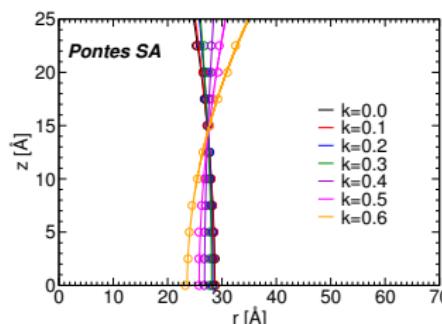
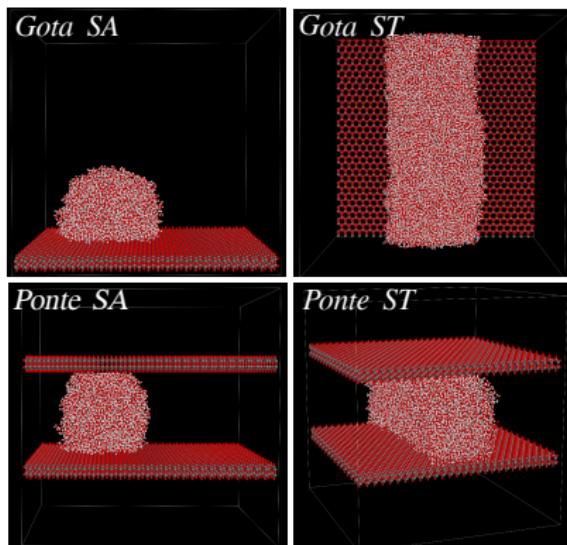
$r(z)$  (linhas contínuas)       $r_{\text{c}}(z)$  (círculos)



## Perfil das gotas e pontes SA e ST.

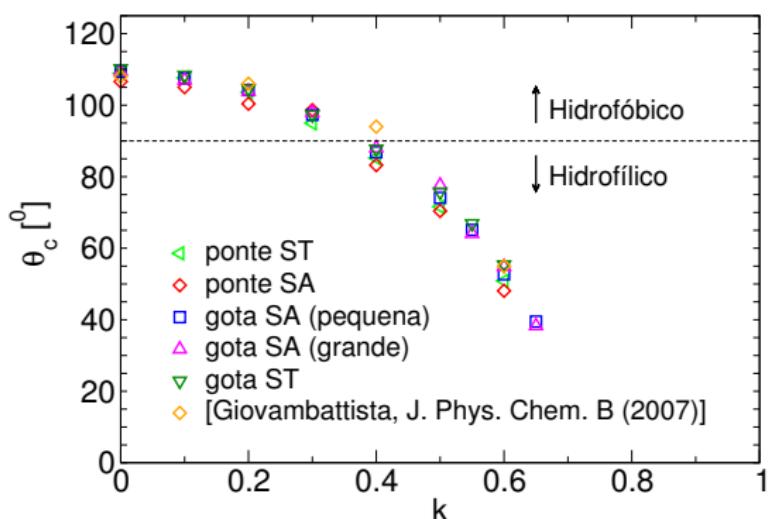
**Ajustes dos perfis teóricos  $r(z)$  aos perfis  $r_p(z)$  obtidos da simulação de DM do modelo atomístico.**

$r(z)$  (linhas contínuas)       $r_D(z)$  (círculos)

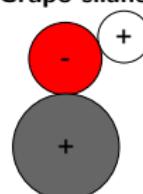


## Perfil das gotas e pontes SA e ST.

Variacão do ângulo de contato  $\theta_c$  em função da polaridade  $k$  das placas.



### Grupo silanol:



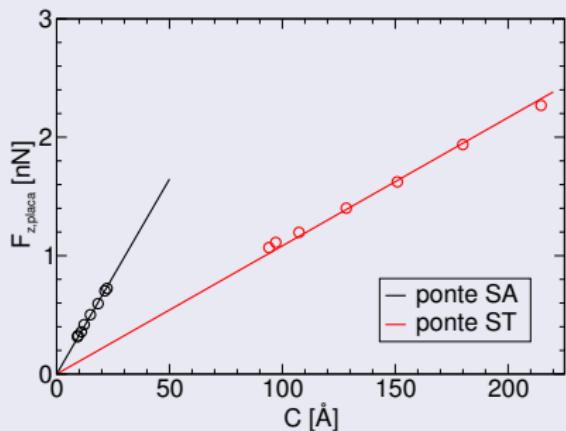
$$\vec{p} = k \times \vec{p}_0$$

$$\vec{P}_0 = \vec{P}_{SiO} + \vec{P}_{OH}$$

- $k > 0.35$ : Superfície hidrofílica;
  - $k < 0.35$ : Superfície hidrofóbica

# Cálculos das tensões superficiais $\gamma$ e de linha $\kappa$ do modelo de água SPC/E.

$\gamma$  a partir de  $F_{z,\text{placa}}$ :



- Ponte SA:

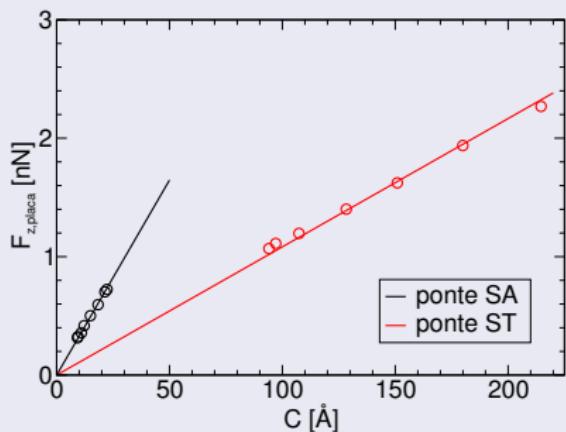
$$F = 2\pi\gamma_{LG} C \quad C = r_0 - Hr_0^2$$

- Ponte ST:

$$F = 2\gamma_{LG} C \quad C = D - 2HDr_0$$

# Cálculos das tensões superficiais $\gamma$ e de linha $\kappa$ do modelo de água SPC/E.

$\gamma$  a partir de  $F_{z,\text{placa}}$ :



- Ponte SA:

$$F = 2\pi\gamma_{LG} C \quad C = r_0 - Hr_0^2$$

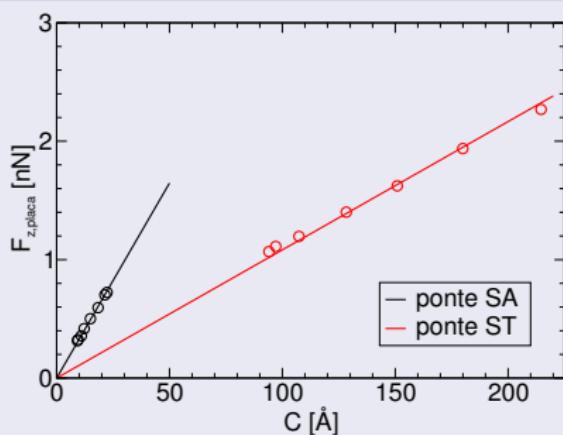
- Ponte ST:

$$F = 2\gamma_{LG} C \quad C = D - 2HDr_0$$

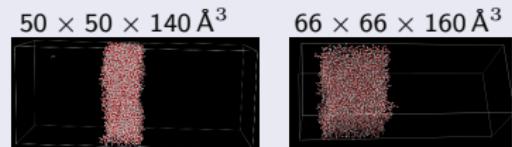
- $\gamma = 0.054 \pm 0.001 \text{ N/m}$

# Cálculos das tensões superficiais $\gamma$ e de linha $\kappa$ do modelo de água SPC/E.

$\gamma$  a partir de  $F_{z,\text{placa}}$ :



Método Kirkwood-Buff:



$$\gamma = \frac{L_z}{4} \langle 2P_{zz} - P_{xx} - P_{yy} \rangle$$

	$50 \times 50 \times 140 \text{ \AA}^3$	$66 \times 66 \times 160 \text{ \AA}^3$
$\langle P_{xx} \rangle$	$-2.8 \pm 1.3 \text{ atm}$	$-0.3 \pm 0.7 \text{ atm}$
$\langle P_{yy} \rangle$	$-81.7 \pm 1.7 \text{ atm}$	$-69.6 \pm 0.8 \text{ atm}$
$\langle P_{zz} \rangle$	$-81.9 \pm 1.4 \text{ atm}$	$-69.2 \pm 0.8 \text{ atm}$
$\gamma$	$0.056 \pm 0.001 \text{ N/m}$	$0.0560 \pm 0.0007 \text{ N/m}$

- Ponte SA:**

$$F = 2\pi\gamma_{LG} C \quad C = r_0 - Hr_0^2$$

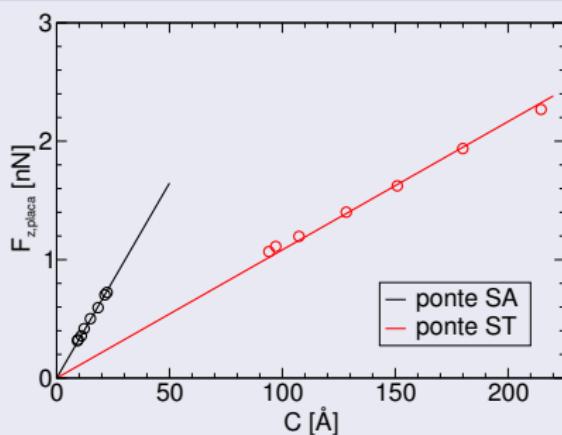
- Ponte ST:**

$$F = 2\gamma_{LG} C \quad C = D - 2HDr_0$$

- $\gamma = 0.054 \pm 0.001 \text{ N/m}$

# Cálculos das tensões superficiais $\gamma$ e de linha $\kappa$ do modelo de água SPC/E.

$\gamma$  a partir de  $F_{z,\text{placa}}$ :



- Ponte SA:**

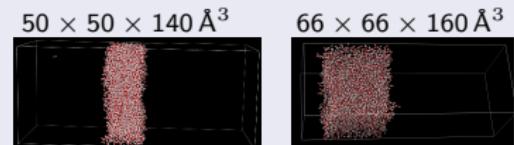
$$F = 2\pi\gamma_{\text{LG}} C \quad C = r_0 - Hr_0^2$$

- Ponte ST:**

$$F = 2\gamma_{\text{LG}} C \quad C = D - 2HDr_0$$

- $\gamma = 0.054 \pm 0.001 \text{ N/m}$

Método Kirkwood-Buff:



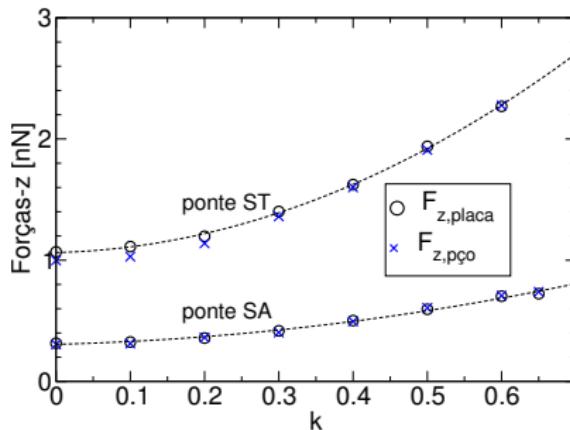
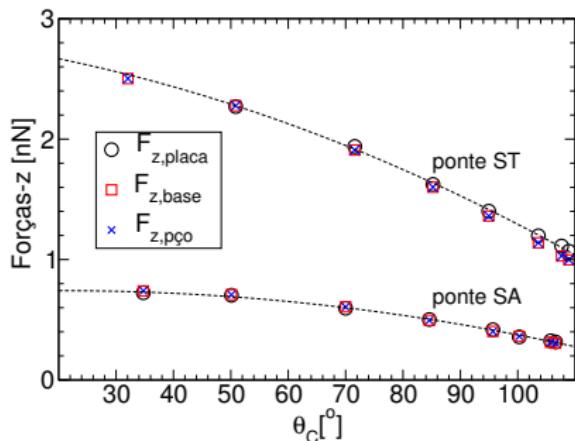
$$\gamma = \frac{L_z}{4} \langle 2P_{zz} - P_{xx} - P_{yy} \rangle$$

	$50 \times 50 \times 140 \text{ \AA}^3$	$66 \times 66 \times 160 \text{ \AA}^3$
$\langle P_{xx} \rangle$	$-2.8 \pm 1.3 \text{ atm}$	$-0.3 \pm 0.7 \text{ atm}$
$\langle P_{yy} \rangle$	$-81.7 \pm 1.7 \text{ atm}$	$-69.6 \pm 0.8 \text{ atm}$
$\langle P_{zz} \rangle$	$-81.9 \pm 1.4 \text{ atm}$	$-69.2 \pm 0.8 \text{ atm}$
$\gamma$	$0.056 \pm 0.001 \text{ N/m}$	$0.0560 \pm 0.0007 \text{ N/m}$

## Tensão de linha $\kappa$ :

Devido ao pequeno número de pontos, não foram encontrados efeitos da tensão de linha no ângulo de contato  $\theta_c$ .

# Medida da componente z das forças das pontes SA e ST aderidas às placas de $\beta$ -cristobalita com diferentes $\theta_C$ e $k$ .



Ponte SA:

$$F_{z,base} = 2\pi r_B \gamma \sin \theta_c - 2\gamma H \pi r_B^2$$

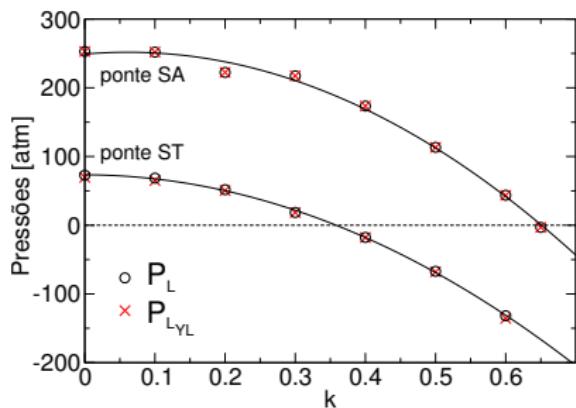
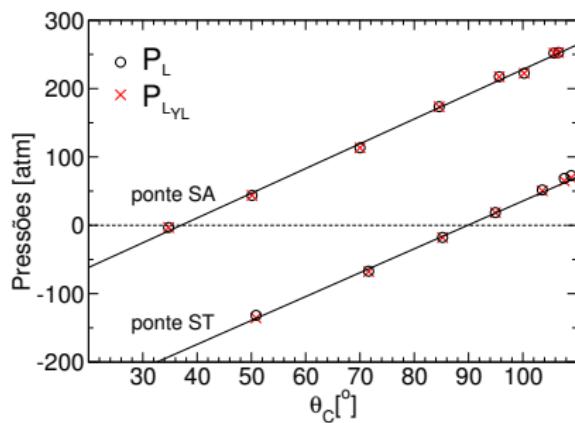
$$F_{z,pçø} = 2\pi\gamma C = 2\pi\gamma r_0 - 2\pi\gamma H r_0^2$$

Ponte ST:

$$F_{z,base} = 2D\gamma \sin \theta_c - 4\gamma H D r_B$$

$$F_{z,pçø} = 2\gamma C = 2\gamma D - 4\gamma H D r_0$$

# Medidas das pressões de Laplace das pontes SA e ST aderidas às placas de $\beta$ -cristobalita com diferentes $\theta_c$ e $k$ .



**Eq. Young-Laplace**

$$P_{LYL} = 2\gamma H$$

$$P_L = \frac{2\pi\gamma r_B \sin \theta_c - F_{z,placa}}{\pi r_B^2}$$

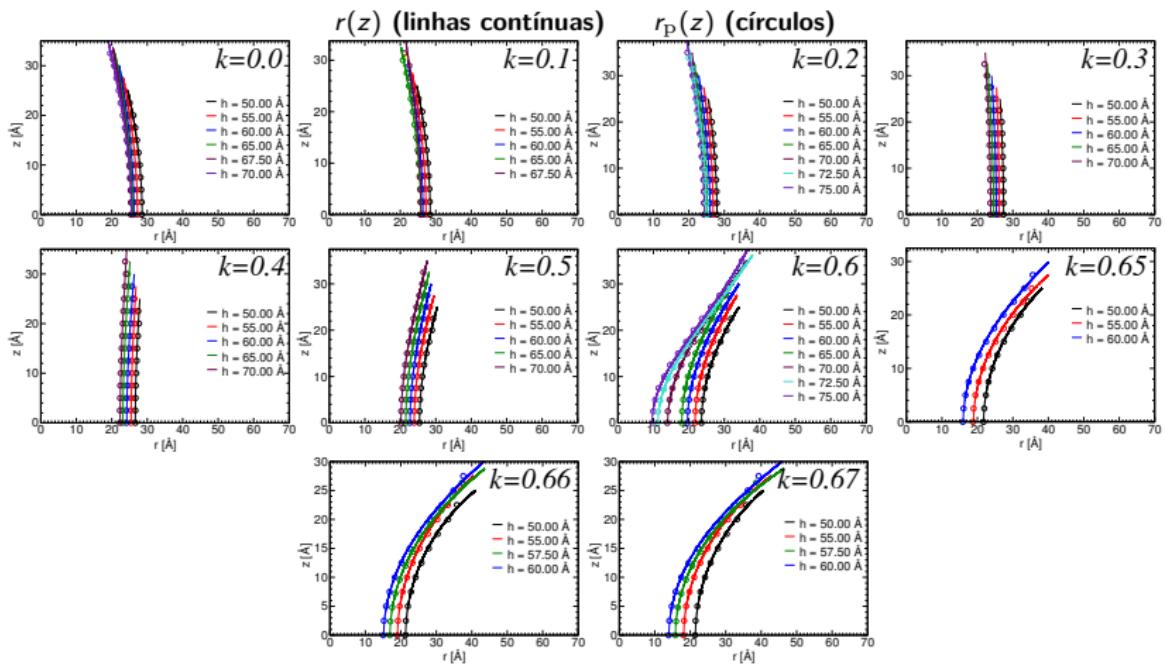
**Ponte SA**

**Ponte ST**

$$P_L = \frac{2\gamma D \sin \theta_c - F_{z,placa}}{2r_B D}$$

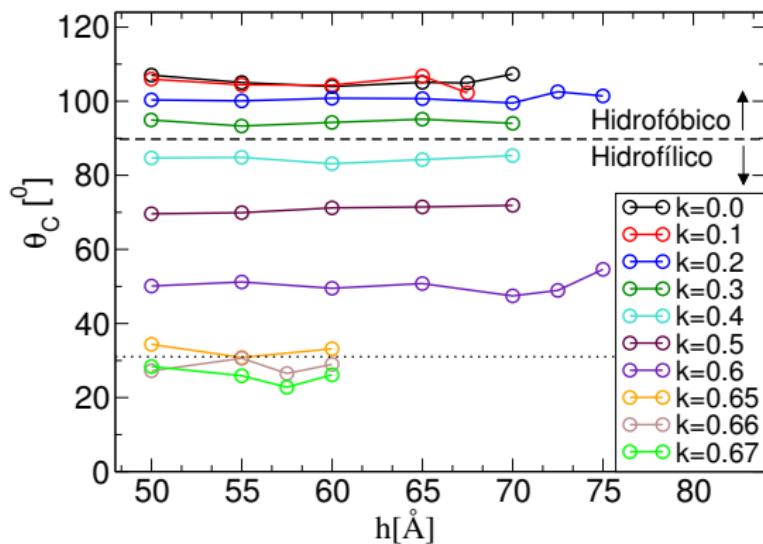
Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

# Ajuste dos perfis teóricos $r(z)$ aos perfis $r_p(z)$ obtidos da simulação de DM do modelo atomístico.

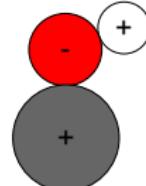


Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

## Análise de $\theta_c$ em função da altura $h$ e da polaridade $k$ .



### Grupo silanol



$$\vec{p} = k \times \vec{p}_0$$

$$\vec{p}_0 = \vec{p}_{SiO} + \vec{p}_{OH}$$

- $k > 0.35$ : Superfície hidrofílica;
- $k < 0.35$ : Superfície hidrofóbica.

○○○○○○

○○○○○○○○○○○○

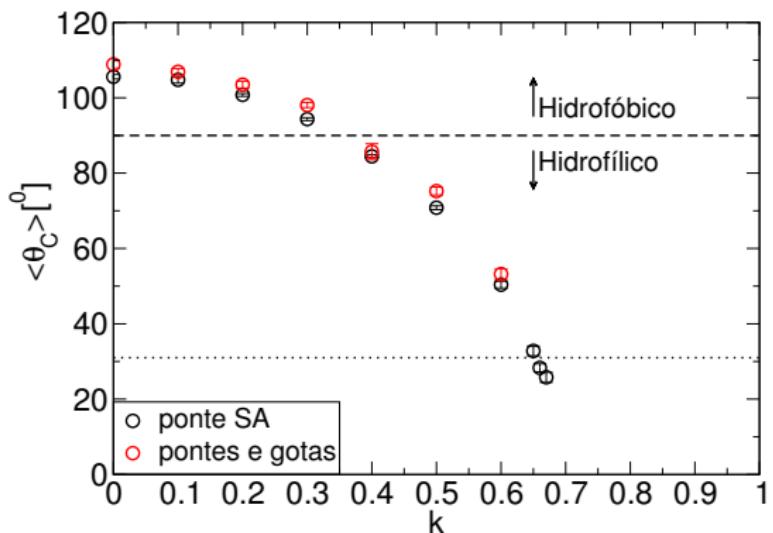
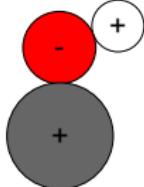
○○○○○

○●○○○○○○○○

○○

Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

# Análise de $\theta_c$ em função da altura $h$ e da polaridade $k$ .

**Grupo silanol**

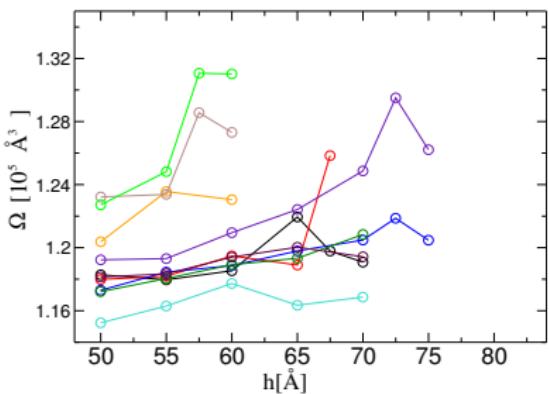
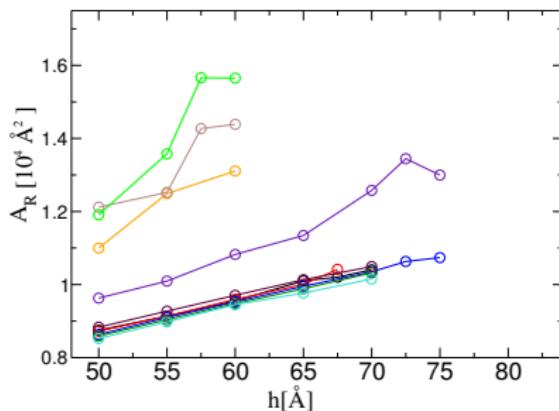
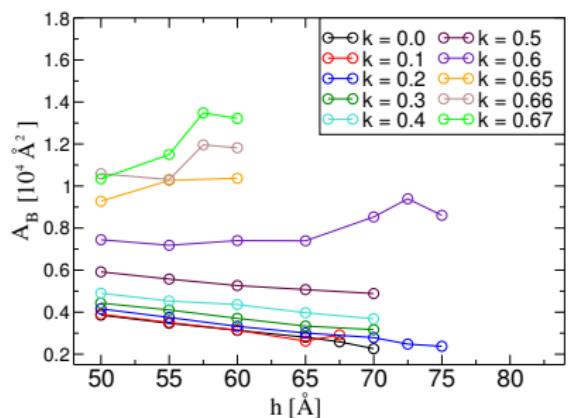
$$\vec{p} = k \times \vec{p}_0$$

$$\vec{p}_0 = \vec{p}_{SiO} + \vec{p}_{OH}$$

- $k > 0.35$ : Superfície hidrofílica;
- $k < 0.35$ : Superfície hidrofóbica.

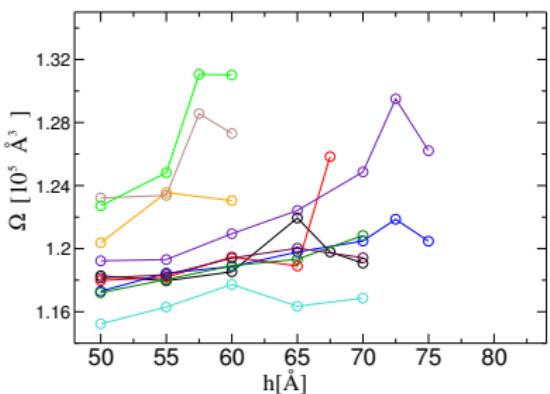
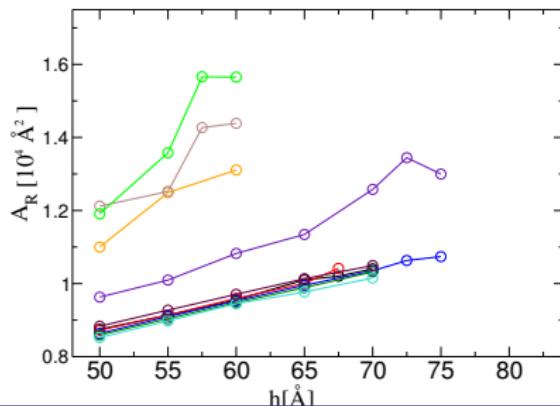
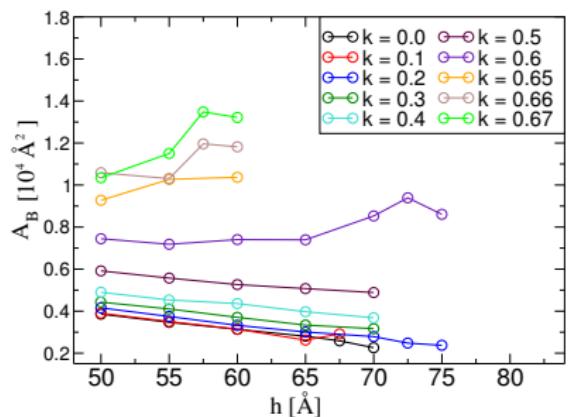
Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

# Cálculo das áreas das interfaces líquido-sólido $A_B$ e líquido-gás $A_R$ , e do volume $\Omega$ das pontes SA.



Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

# Cálculo das áreas das interfaces líquido-sólido $A_B$ e líquido-gás $A_R$ , e do volume $\Omega$ das pontes SA.



Parâmetros ( $\theta_c$ ,  $\Omega$ ,  $h$ ) para o cálculo das  
grandezas analíticas:

$k$	$\theta_c(^{\circ})$	$\Omega(\text{Å}^3)$
0	105.6	118264.8
0.1	104.8	120076.0
0.2	100.8	119603.8
0.3	94.3	118866.0
0.4	84.4	116493.9
0.5	70.8	119066.1
0.6	50.4	121256.0
0.65	32.8	122326.4
0.66	28.3	125617.5
0.67	25.8	127405.2

$$\langle \Omega \rangle = 120898 \pm 3875 \text{ Å}^3$$

$$\rightarrow 3.2\%$$

$$\mathcal{F}'(h)$$

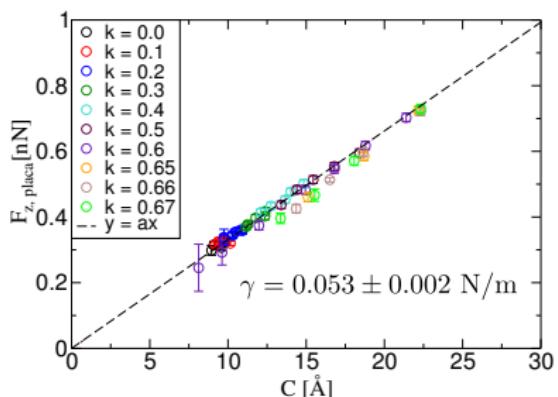
$$\mathcal{F}'_{\text{base},z}$$

$$\mathcal{P}'_L$$

$$r'_0$$

Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

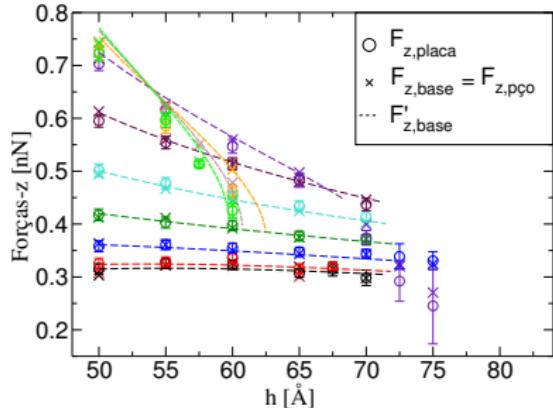
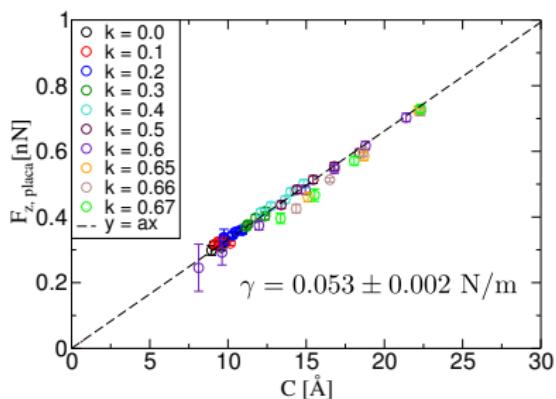
## Tensão superficial $\gamma$ , forças de adesão capilar $F_{z,base}$ , energia livre da superfície $\mathcal{F}(h)$ e pressão de Laplace das pontes SA.



○○○○○ ○○○○○○○○○○○ ○○○○ ○○○●○○○○○○○ ○○

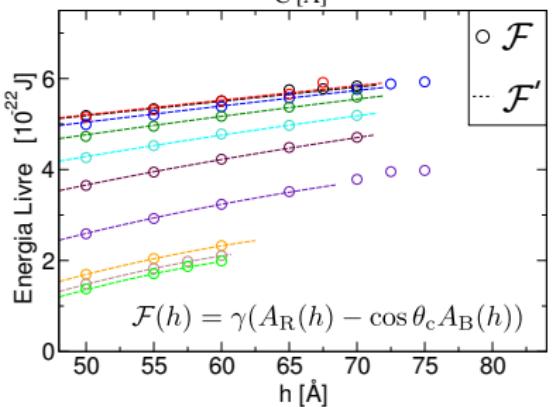
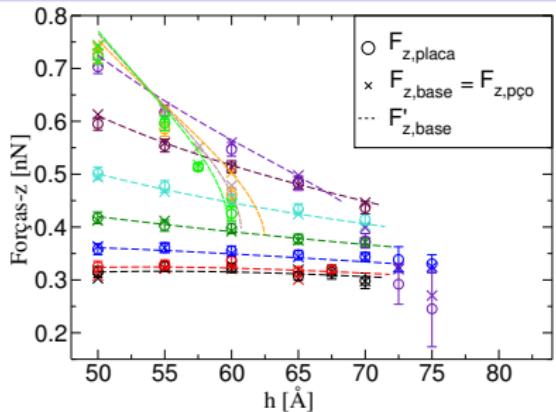
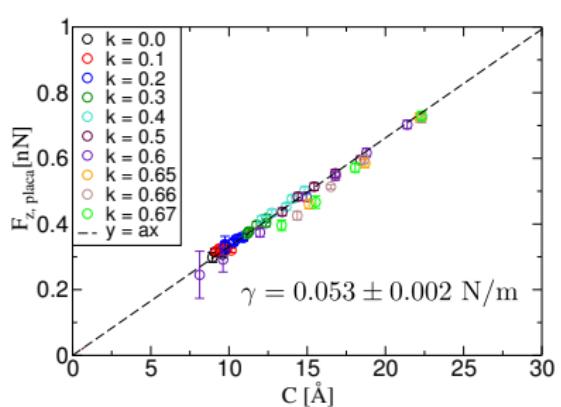
Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

## Tensão superficial $\gamma$ , forças de adesão capilar $F_{z,base}$ , energia livre da superfície $\mathcal{F}(h)$ e pressão de Laplace das pontes SA.



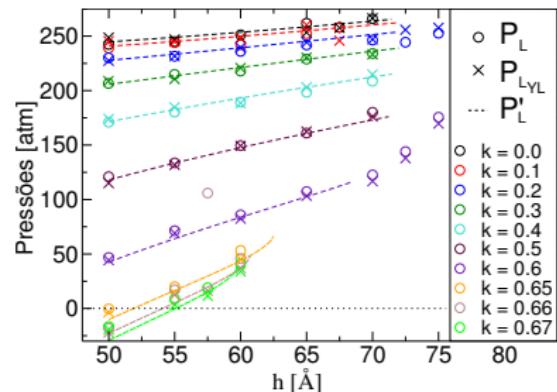
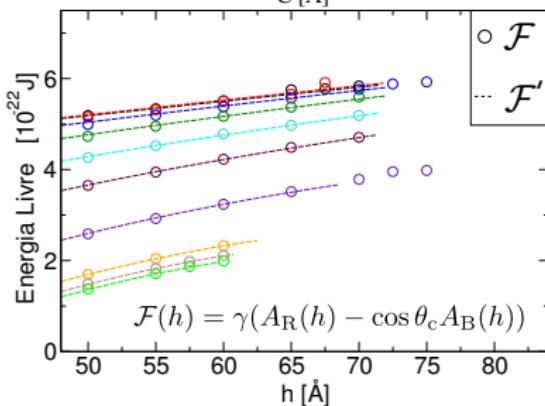
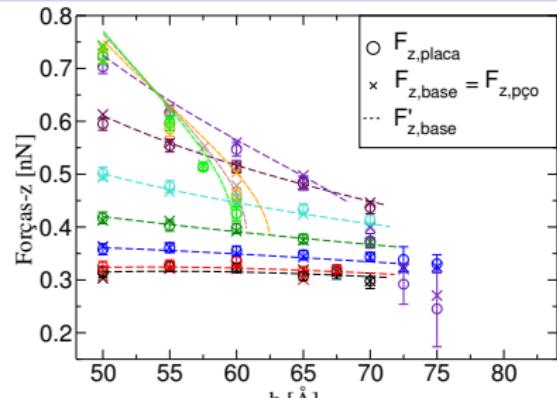
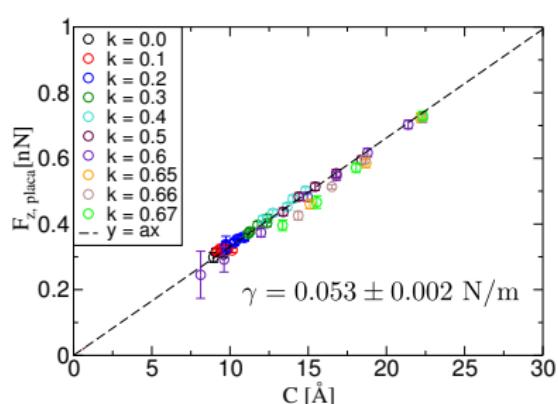
Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

## Tensão superficial $\gamma$ , forças de adesão capilar $F_{z,base}$ , energia livre da superfície $\mathcal{F}(h)$ e pressão de Laplace das pontes SA.



Perfis, forças de adesão capilar, pressão de Laplace e tensão superficial das pontes SA nas alturas estáveis.

# Tensão superficial $\gamma$ , forças de adesão capilar $F_{z,base}$ , energia livre da superfície $\mathcal{F}(h)$ e pressão de Laplace das pontes SA.

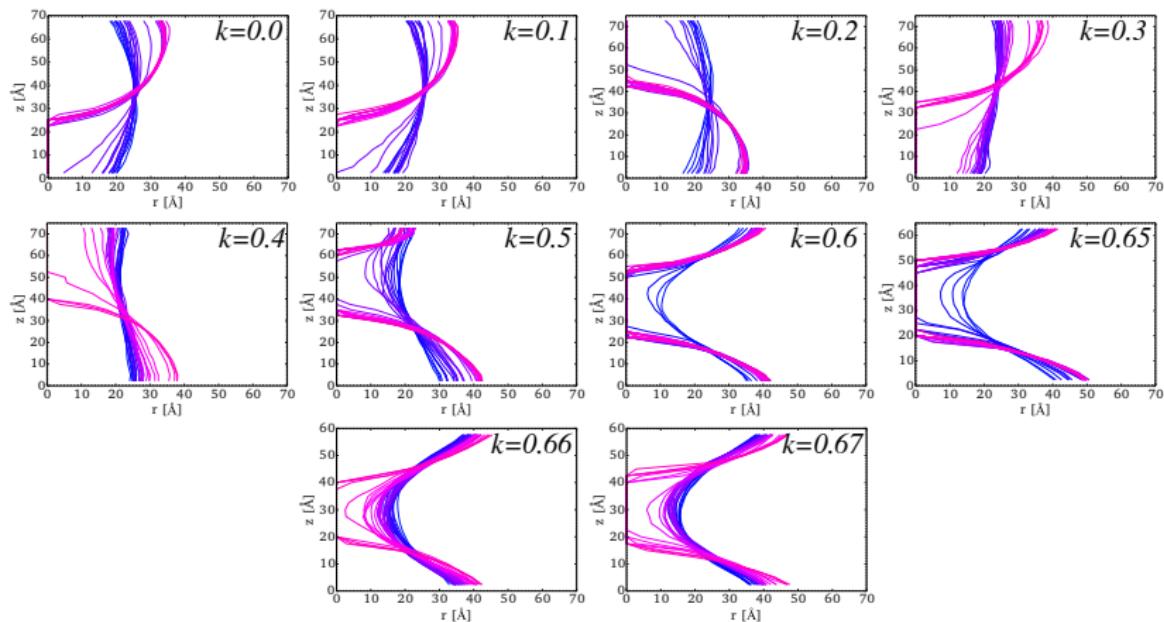


Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

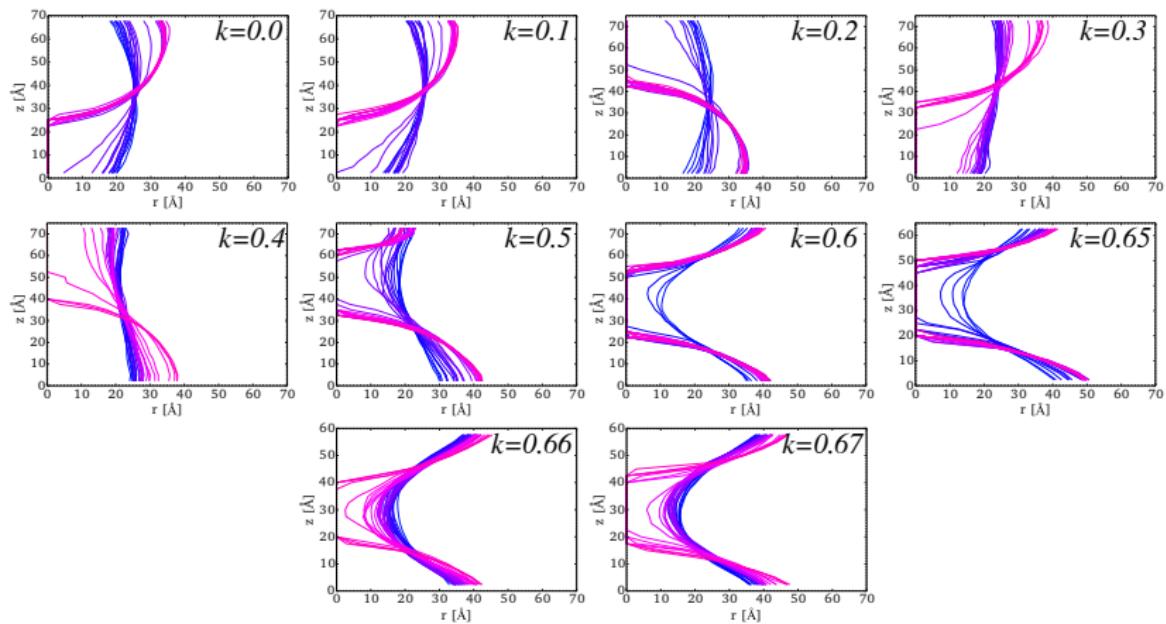
**Perfis inteiros  $r_p(z)$  das pontes SA na altura  $h_{C'} = h_S + 5\text{\AA}$  calculados com 0.1 ns de configurações de moléculas de H<sub>2</sub>O.**

Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

**Perfis inteiros  $r_p(z)$  das pontes SA na altura  $h_{C'} = h_S + 5\text{\AA}$  calculados com 0.1 ns de configurações de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .**



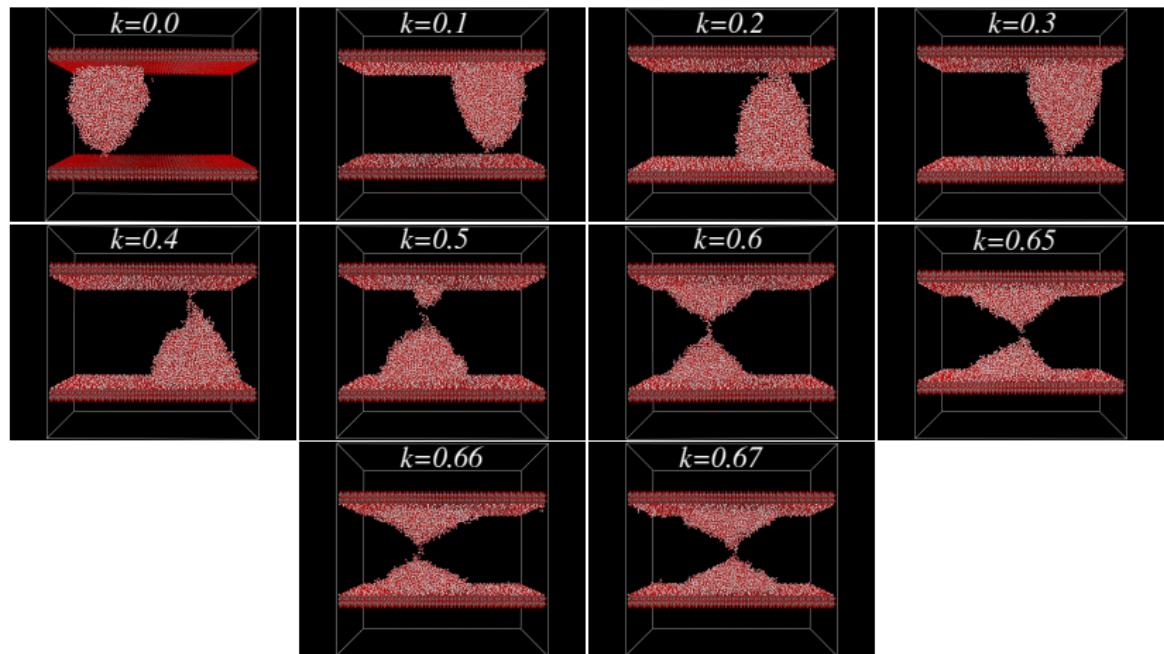
**Perfis inteiros  $r_p(z)$  das pontes SA na altura  $h_{C'} = h_S + 5\text{\AA}$  calculados com 0.1 ns de configurações de moléculas de H<sub>2</sub>O.**



0.1ns



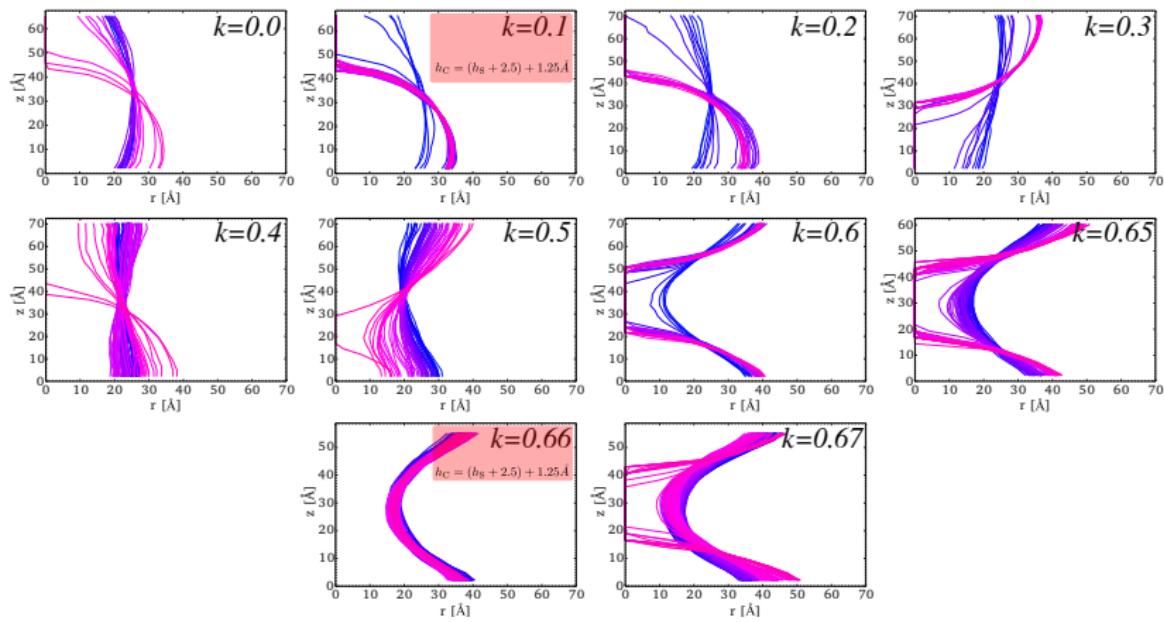
# Configuração das moléculas de água no instante de ruptura $\tau_R$ das pontes SA na altura $h_{C'} = h_S + 5 \text{ \AA}$ .



	Polaridade ( $k$ )									
$\theta_c [^\circ]$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.65	0.66	0.67
$\tau_R (\text{ps})$	105.6	104.8	100.8	94.3	84.4	70.8	50.4	32.8	28.3	25.8
	1234	1332	881	2094	2514	1402	262	334	3341	2159

Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

**Perfis inteiros  $r_p(z)$  das pontes SA na altura  $h_C = h_S + 2.5 \text{ \AA}$  calculados com 0.1 ns de configurações de moléculas de H<sub>2</sub>O.**

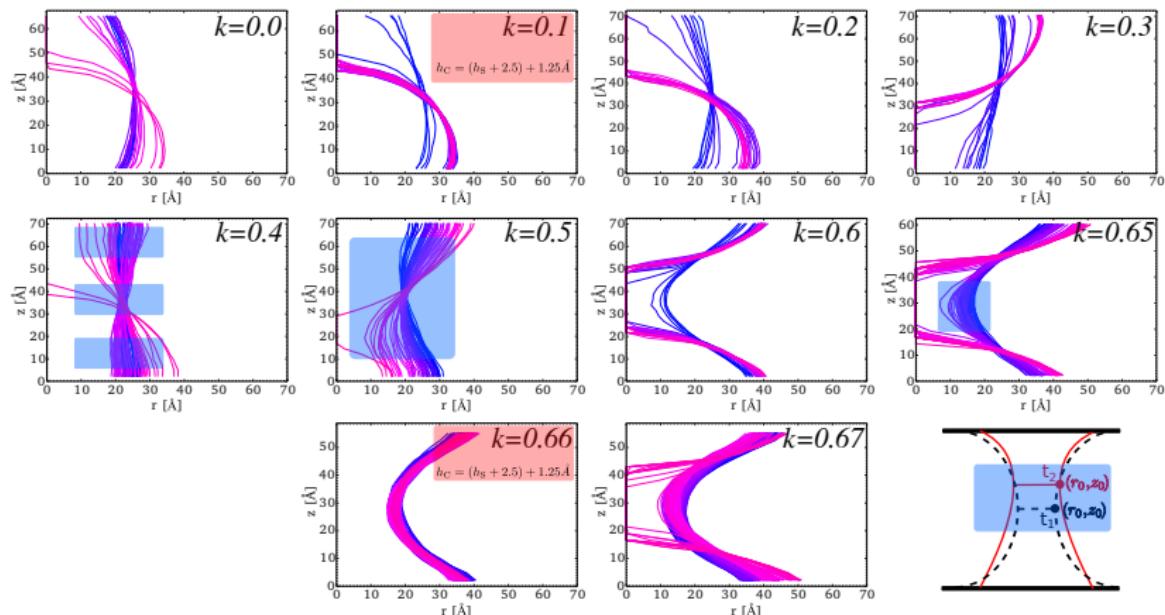


0.1ns



Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

**Perfis inteiros  $r_p(z)$  das pontes SA na altura  $h_C = h_S + 2.5 \text{ \AA}$  calculados com 0.1 ns de configurações de moléculas de H<sub>2</sub>O.**

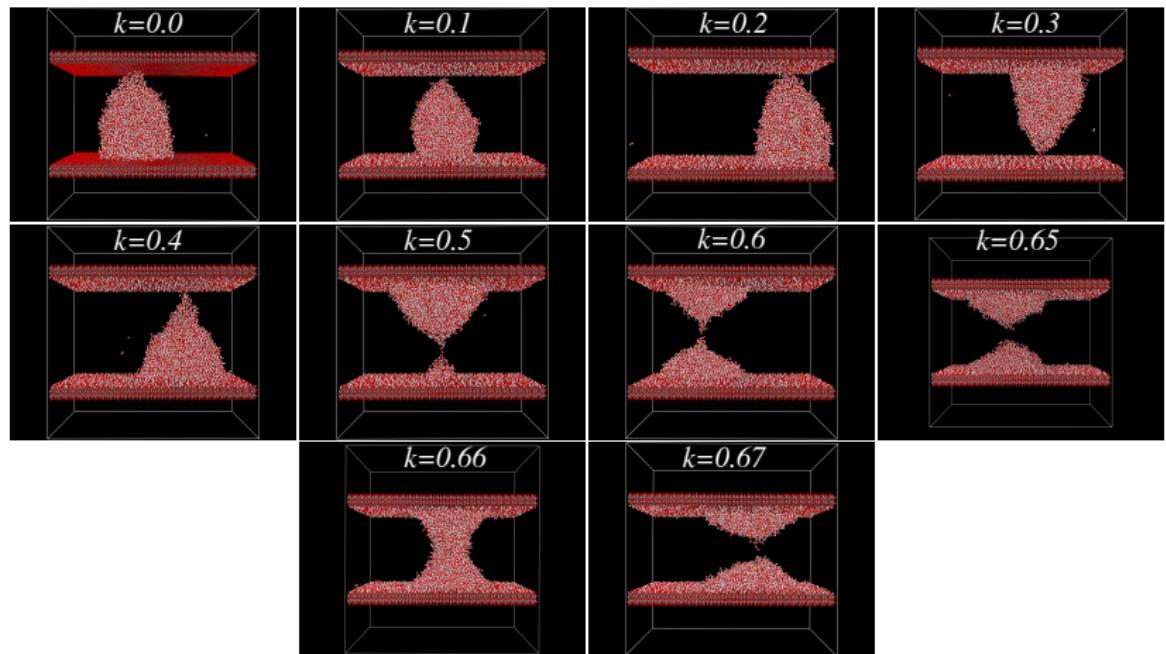


0.1ns



Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

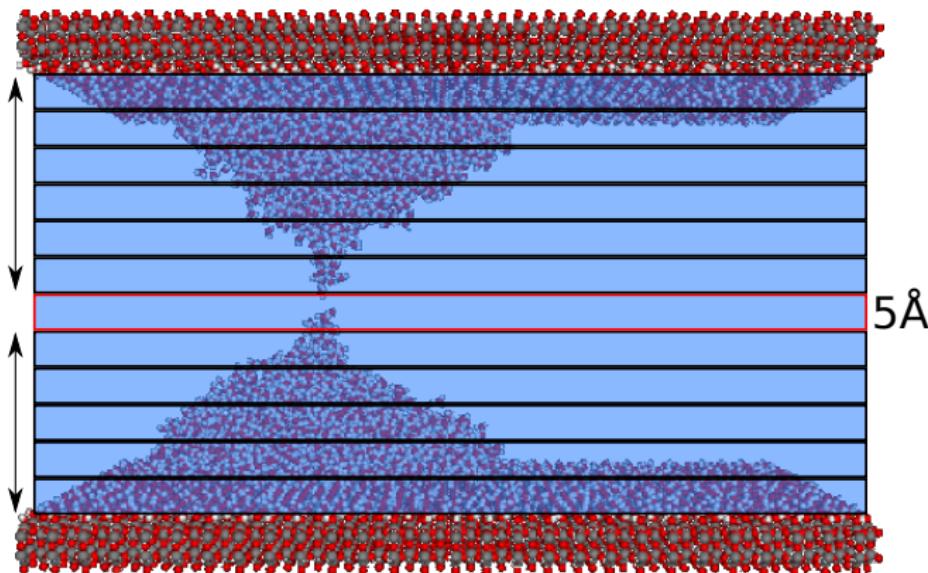
# Configuração das moléculas de água no instante de ruptura $\tau_R$ das pontes SA na altura $h_C = h_S + 2.5 \text{ \AA}$ .



	Polaridade (k)									
$\theta_c [^\circ]$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.65	0.66	0.67
$\tau_R (\text{ps})$	105.6	104.8	100.8	94.3	84.4	70.8	50.4	32.8	28.3	25.8
	1575	367	717	889	7284	4915	500	5687	---	18617

Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

# Proporção dos volumes das gotas SA formadas após a ruptura das pontes SA no instante $\tau_R$ para as altura críticas $h_C$ e $h_{C'}$ .

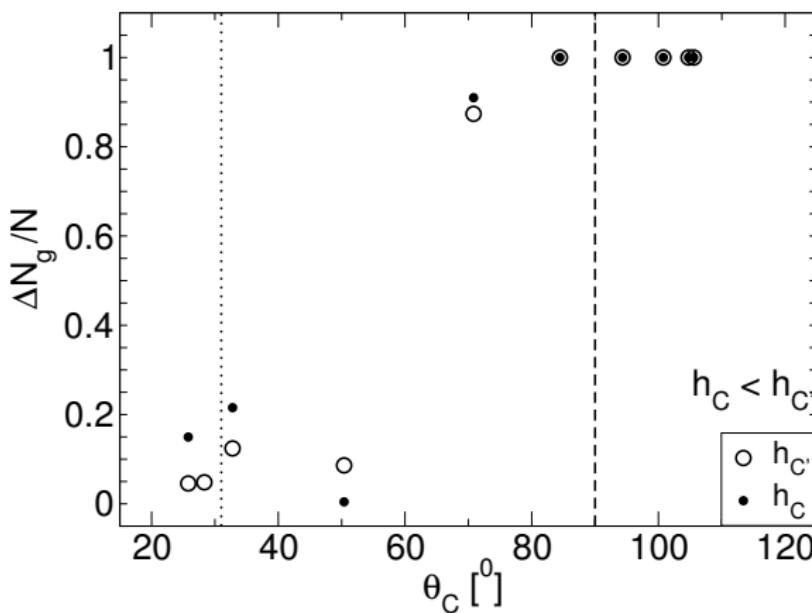


$$\frac{\Delta N_g}{N} = \frac{N_{\text{maior}} - N_{\text{menor}}}{N}$$

- $\frac{\Delta N_g}{N} = 0$ : duas gotas com volume  $\Omega/2$
- $0 < \frac{\Delta N_g}{N} < 1$ : duas gotas com volumes  $\neq$
- $\frac{\Delta N_g}{N} = 1$ : uma gota com volume  $\Omega$

Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

## Proporção dos volumes das gotas SA formadas após a ruptura das pontes SA no instante $\tau_R$ para as altura críticas $h_C$ e $h_{C'}$ .



- $\frac{\Delta N_g}{N} = 0$ : duas gotas com volume  $\Omega/2$

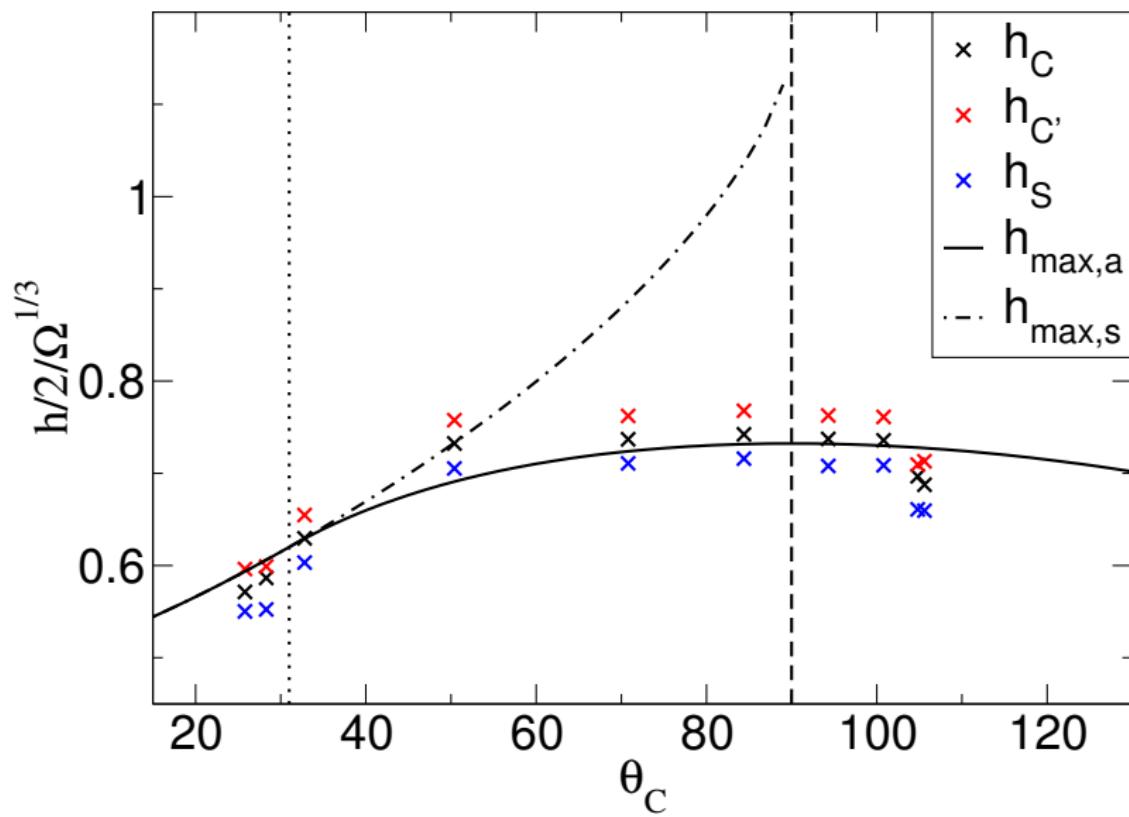
- $0 < \frac{\Delta N_g}{N} < 1$ : duas gotas com volumes  $\neq$

- $\frac{\Delta N_g}{N} = 1$ : uma gota com volume  $\Omega$

$$\frac{\Delta N_g}{N} = \frac{N_{\text{maior}} - N_{\text{menor}}}{N}$$

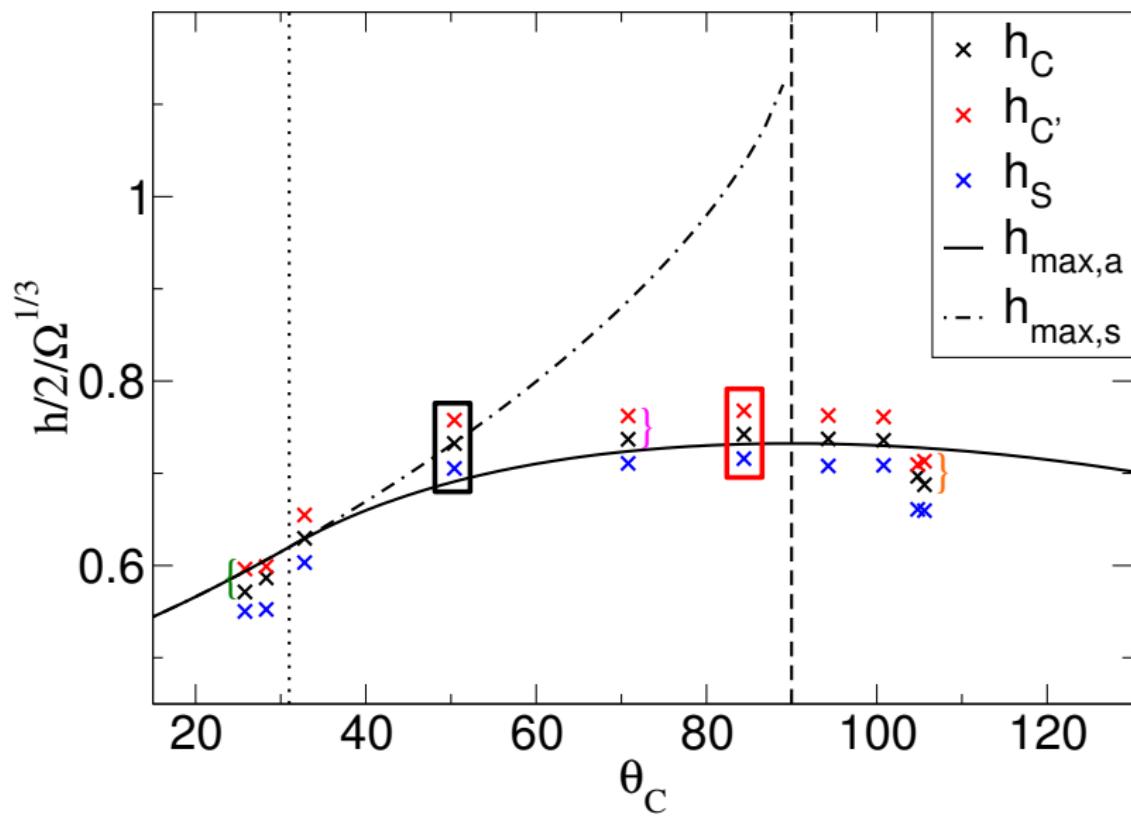
Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

## Comparação das alturas de rupturas $h_C$ e $h_{C'}$ com as previsões teóricas da TC macroscópica $h_{\max,a}$ e $h_{\max,s}$ .



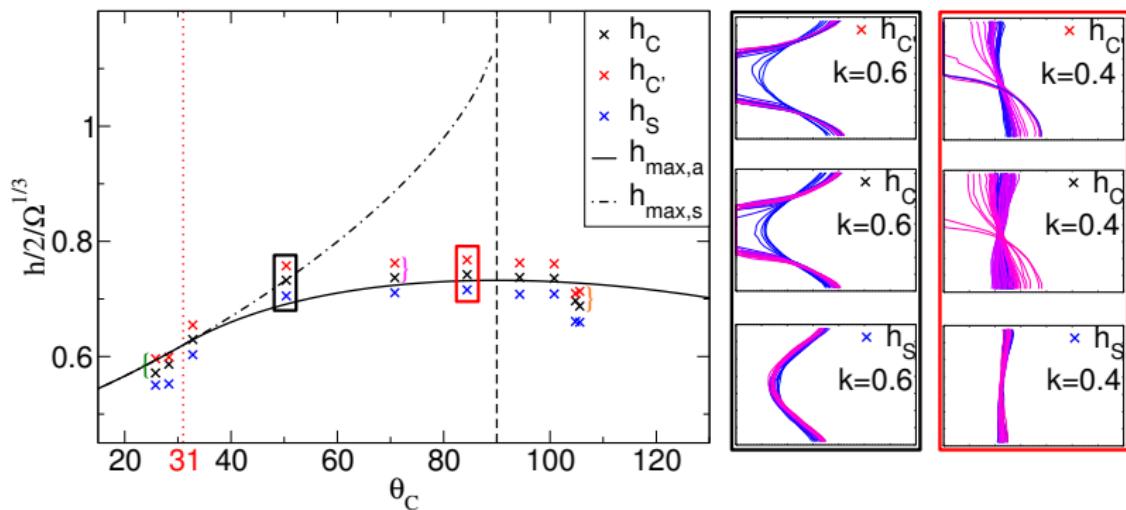
Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

## Comparação das alturas de rupturas $h_C$ e $h_{C'}$ com as previsões teóricas da TC macroscópica $h_{\max,a}$ e $h_{\max,s}$ .



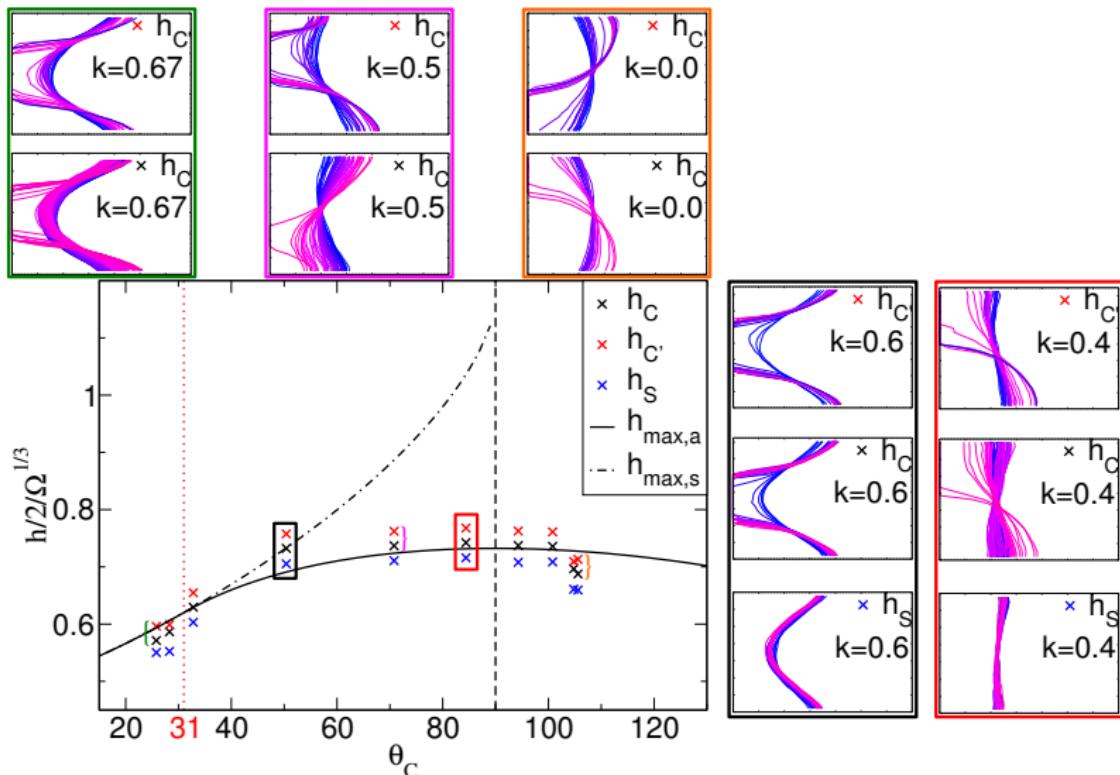
Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

# Comparação das alturas de rupturas $h_C$ e $h_{C'}$ com as previsões teóricas da TC macroscópica $h_{\max,a}$ e $h_{\max,s}$ .

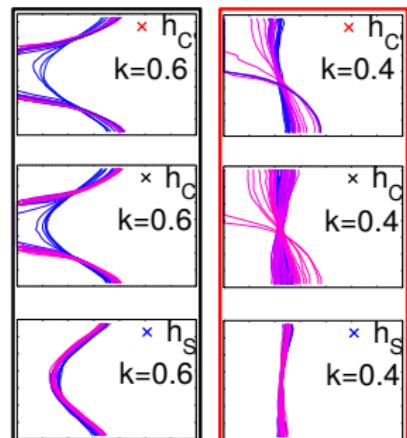
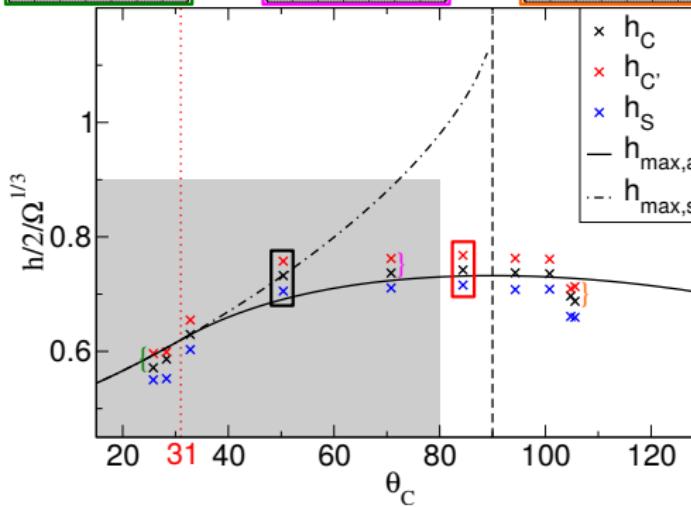
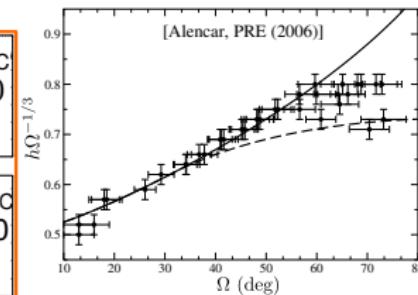
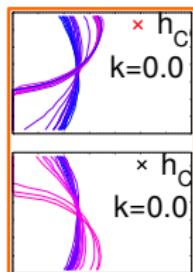
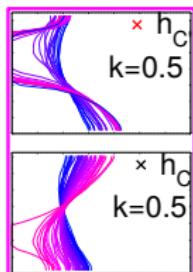
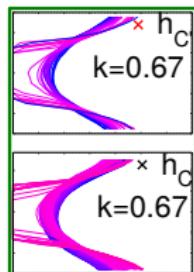


Ruptura e estabilidade das pontes SA nas alturas instáveis

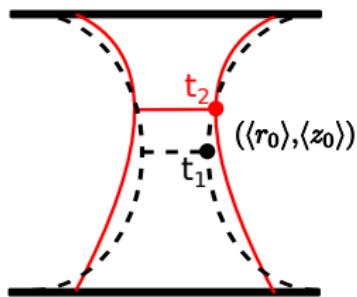
# Comparação das alturas de rupturas $h_C$ e $h_{C'}$ com as previsões teóricas da TC macroscópica $h_{\max,a}$ e $h_{\max,s}$ .



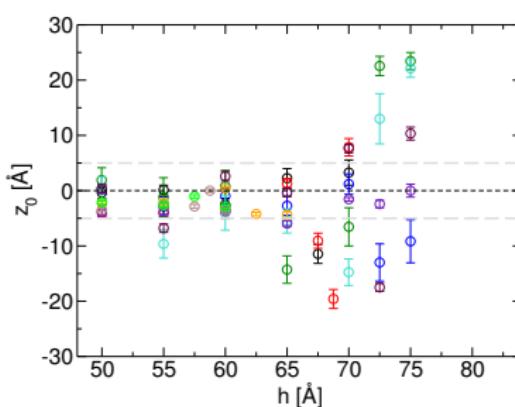
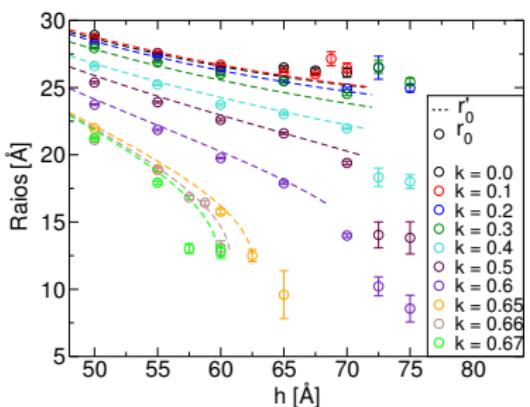
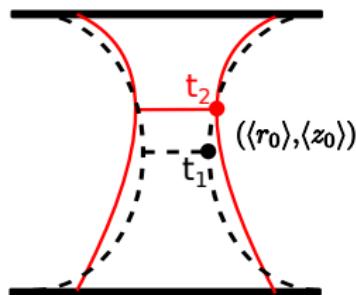
# Comparação das alturas de rupturas $h_C$ e $h_{C'}$ com as previsões teóricas da TC macroscópica $h_{\max,a}$ e $h_{\max,s}$ .



## Flutuações no raio $r_0$ e altura $z_0$ do pESCOÇO da ponte SA avaliadas pelas médias dos perfis inteiros $r_p(z)$ de 0.1 ns.



# Flutuações no raio $r_0$ e altura $z_0$ do pESCOço da ponte SA avaliadas pelas médias dos perfis inteiros $r_p(z)$ de 0.1 ns.

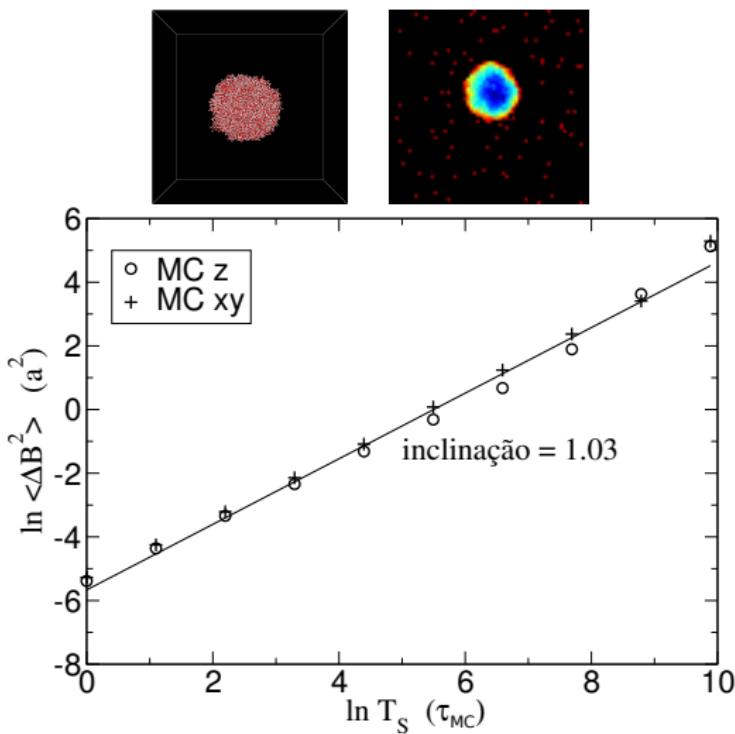


Flutuação das gotas livres.

# Cálculo do expoente de Hurst $\lambda$ da série temporal gerada do centro de massa das gotas livres simuladas com DM e MC.

### Flutuação das gotas livres.

**Cálculo do expoente de Hurst  $\lambda$**  da série temporal gerada do centro de massa das **gotas livres** simuladas com DM e MC.



$CM_z(t)$  e  $CM_{xy}(t)$

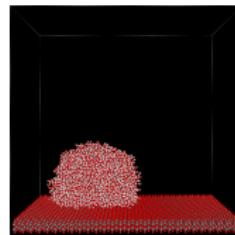
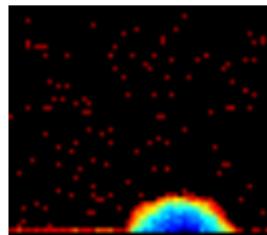
$$\langle B(T_S)^2 \rangle \propto T_S^{2\lambda}$$

- $\lambda = 0.51$
  - Movimento Browniano

Flutuação de gotas SA

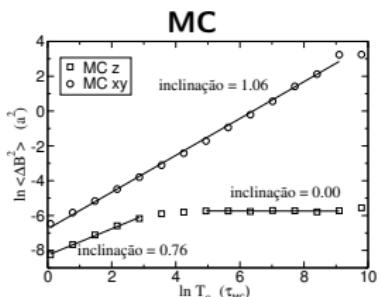
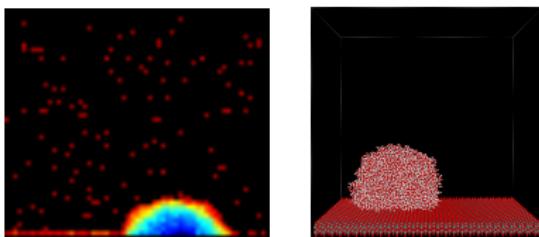
## Cálculo do expoente de Hurst $\lambda$ da série temporal gerada do centro de massa das gotas SA simuladas com DM e MC.

# Cálculo do expoente de Hurst $\lambda$ da série temporal gerada do centro de massa das gotas SA simuladas com DM e MC.



## Flutuação de gotas SA

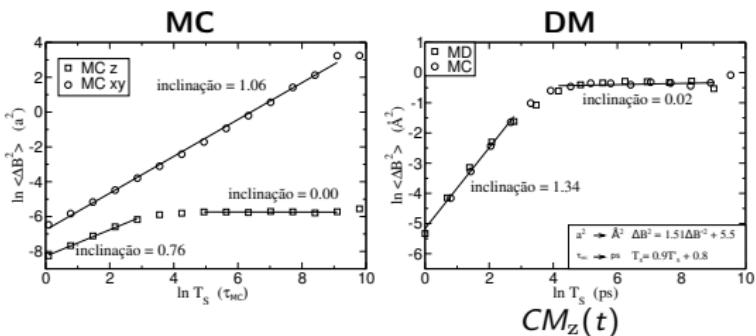
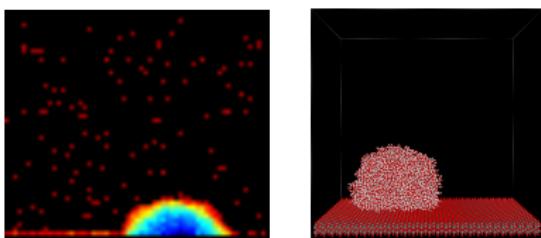
**Cálculo do expoente de Hurst  $\lambda$  da série temporal gerada do centro de massa das gotas SA simuladas com DM e MC.**



	$\lambda$	Movimento
$xy$	0.53	Browniano
$z$	0.38	Anti-persistente
	0	Confinado

## Flutuação de gotas SA

**Cálculo do expoente de Hurst  $\lambda$**  da série temporal gerada do centro de massa das **gotas SA** simuladas com DM e MC.

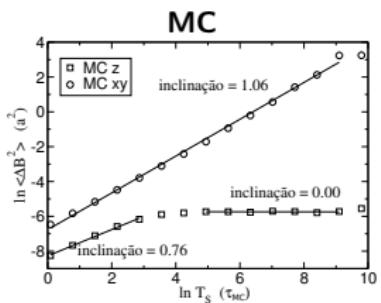
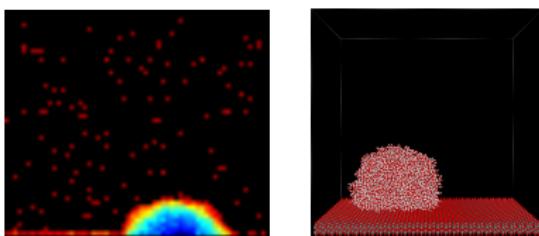


	$\lambda$	Movimento
$xy$	0.53	Browniano
$z$	0.38	Anti-persistente
	0	Confinado

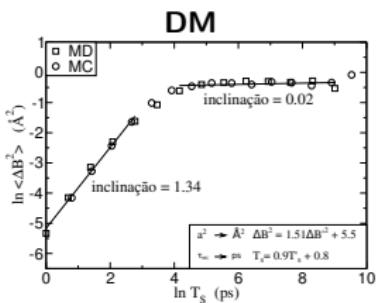
	$\lambda$	Movimento
$z$	0.67	Persistente
	0.01	Confinado

## Flutuação de gotas SA

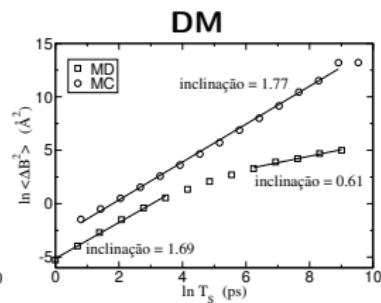
**Cálculo do expoente de Hurst  $\lambda$**  da série temporal gerada do centro de massa das gotas **SA** simuladas com DM e MC.



	$\lambda$	Movimento
$xy$	0.53	Browniano
$z$	0.38	Anti-persistente
	0	Confinado



	$\lambda$	Movimento
$z$	0.67	Persistente
	0.01	Confinado



	$\lambda$	Movimento
$xy$	0.85	Persistente
	0.31	Anti-persistente

## Conclusões

**Primeira e segunda etapas:** Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.

# Conclusões

## Primeira e segunda etapas: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.

- A TC prediz o perfil das pontes e gotas SA e ST;
- O ângulo de contato independe da geometria estudada;
- Cálculo de  $\gamma$  ( $F = 2\pi\gamma\mathcal{C}$  e  $F = 2\gamma\mathcal{C}$ ) compatível com a literatura;
- A TC prediz as forças resultantes medidas nas placas de  $\beta$ -cristobalita e a pressão de Laplace ( $\Delta P = \gamma_{LG}2H$ ).
- Conhecendo  $\Omega$ ,  $\theta_c$  e  $h$ , a solução analítica da ponte SA prevê as propriedades dessa na escala nanométrica;
- As alturas críticas da ruptura  $h_{C'}$  e  $h_C$  são condizentes com as previsões teóricas  $h_{max,a}$  e  $h_{max,s}$ ;

# Conclusões

## Primeira e segunda etapas: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.

- A TC prediz o perfil das pontes e gotas SA e ST;
- O ângulo de contato independe da geometria estudada;
- Cálculo de  $\gamma$  ( $F = 2\pi\gamma\mathcal{C}$  e  $F = 2\gamma\mathcal{C}$ ) compatível com a literatura;
- A TC prediz as forças resultantes medidas nas placas de  $\beta$ -cristobalita e a pressão de Laplace ( $\Delta P = \gamma_{LG}2H$ ).
- Conhecendo  $\Omega$ ,  $\theta_c$  e  $h$ , a solução analítica da ponte SA prevê as propriedades dessa na escala nanométrica;
- As alturas críticas da ruptura  $h_{C'}$  e  $h_C$  são condizentes com as previsões teóricas  $h_{max,a}$  e  $h_{max,s}$ ;
- **A TC macroscópica pode ser aplicada para estudar outros sistemas com volumes superiores a 100 nm<sup>3</sup>.**

# Conclusões

## Primeira e segunda etapas: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.

- A TC prediz o perfil das pontes e gotas SA e ST;
- O ângulo de contato independe da geometria estudada;
- Cálculo de  $\gamma$  ( $F = 2\pi\gamma\mathcal{C}$  e  $F = 2\gamma\mathcal{C}$ ) compatível com a literatura;
- A TC prediz as forças resultantes medidas nas placas de  $\beta$ -cristobalita e a pressão de Laplace ( $\Delta P = \gamma_{LG}2H$ ).
- Conhecendo  $\Omega$ ,  $\theta_c$  e  $h$ , a solução analítica da ponte SA prevê as propriedades dessa na escala nanométrica;
- As alturas críticas da ruptura  $h_{C'}$  e  $h_C$  são condizentes com as previsões teóricas  $h_{max,a}$  e  $h_{max,s}$ ;
- **A TC macroscópica pode ser aplicada para estudar outros sistemas com volumes superiores a 100 nm<sup>3</sup>.**
- Observação das flutuações que não são descritas pela TC macroscópica, mas são naturais da escala nanométrica do problema.

# Conclusões

## Primeira e segunda etapas: Capilaridade das gotas e pontes SA e ST.

- A TC prediz o perfil das pontes e gotas SA e ST;
- O ângulo de contato independe da geometria estudada;
- Cálculo de  $\gamma$  ( $F = 2\pi\gamma\mathcal{C}$  e  $F = 2\gamma\mathcal{C}$ ) compatível com a literatura;
- A TC prediz as forças resultantes medidas nas placas de  $\beta$ -cristobalita e a pressão de Laplace ( $\Delta P = \gamma_{LG}2H$ ).
- Conhecendo  $\Omega$ ,  $\theta_c$  e  $h$ , a solução analítica da ponte SA prevê as propriedades dessa na escala nanométrica;
- As alturas críticas da ruptura  $h_{C'}$  e  $h_C$  são condizentes com as previsões teóricas  $h_{max,a}$  e  $h_{max,s}$ ;
- **A TC macroscópica pode ser aplicada para estudar outros sistemas com volumes superiores a 100 nm<sup>3</sup>.**
- Observação das flutuações que não são descritas pela TC macroscópica, mas são naturais da escala nanométrica do problema.

## Terceira etapa: Flutuação das interfaces das gotas na escala nanométrica

- O cálculo do expoente de Hurst mostrou que o movimento das gotas livres e gotas SA possui diferentes regimes;
- A análise da série temporal do CM da ponte SA pode ser uma alternativa para avaliar a ruptura dessa.

# Considerações Finais

## Trabalhos publicados e submetidos

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C Article  
[pubs.acs.org/JPCC](https://pubs.acs.org/JPCC)

**Validation of Capillarity Theory at the Nanometer Scale by Atomistic Computer Simulations of Water Droplets and Bridges in Contact with Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces**

Nicolas Giovambattista,<sup>\*†‡</sup> Alexandre B. Almeida,<sup>§||</sup> Adriano M. Alencar,<sup>||</sup> and Sergey V. Buldyrev<sup>§</sup>

Em submissão para THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C

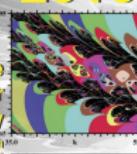
**Validation of Capillarity Theory at the Nanometer-Scale II:  
Stability and Rupture of Water Capillary Bridges in Contact with  
Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces.**

Alexandre B. Almeida<sup>1</sup>, Nicolas Giovambattista<sup>2,3</sup>,  
Sergey V. Buldyrev<sup>4</sup>, Adriano M. Alencar<sup>1</sup>

**NSC - 2016**

6th International Conference on Nonlinear Science and Complexity

INPE - National Institute for Space Research  
São José dos Campos-SP-Brazil, 16 - 20 May 2016



INPE - National Institute for Space Research  
São José dos Campos - SP - Brazil - May 16-20, 2016

**IRREGULAR DYNAMICS OF THE CENTER OF MASS OF DROPLETS**

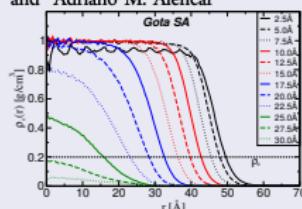
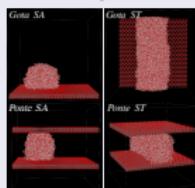
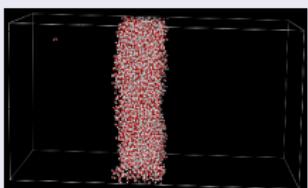
Alexandre B. Almeida<sup>1</sup>, Nicolas Giovambattista<sup>2</sup>, Sergey V. Buldyrev<sup>3</sup>, Adriano M. Alencar<sup>4</sup>

# Considerações Finais

## Trabalho atual I

### Geometry dependence of the surface tension: regional fluctuation on the profile

Alexandre B. Almeida, Nicolas Giovambattista, Sergey V. Buldyrev, and Adriano M. Alencar



$$\gamma(H) \quad \gamma = \gamma_\infty \exp \left\{ \int_r^\infty \frac{gf'}{1+gf} dr \right\}$$
$$\gamma = \gamma_\infty (1 - H \Delta \lambda)$$

$$\rho(z) = \frac{1}{2} \rho^l \left[ 1 - \tanh \left( \frac{2(z-z_c)}{d} \right) \right]$$

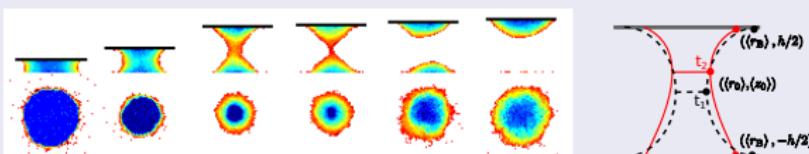
Avaliar a dependência da tensão superficial com a curvatura da interface e avaliar influência da condição periódica de contorno na pressão de vapor.

# Considerações Finais

## Trabalho atual II

### Fluctuation on the profile of capillary bridges: a lattice-gas model

Alexandre B. Almeida, Nicolas Giovambattista, Sergey V. Buldyrev, and Adriano M. Alencar



Avaliar flutuação no perfil das pontes capilares em alturas próximas à de ruptura

Introdução  
oooooo

Metodologia  
oooooooooooo

Resultados da 1.<sup>a</sup> etapa  
ooooo

Resultados da 2.<sup>a</sup> etapa  
oooooooooooo

Resultados da 3.<sup>a</sup> etapa  
oo

Conclusões

## Agradecimentos



**LabM<sup>2</sup>**

- Prof. Dr. Adriano Alencar

## Agradecimentos



LabM<sup>2</sup>

- Prof. Dr. Adriano Alencar

- Prof. Dr. Sergey Buldyrev
- Yeshiva University



- Prof. Dr. Nicolas Giovambattista

## Agradecimentos



**LabM<sup>2</sup>**

- Prof. Dr. Adriano Alencar



- Prof. Dr. Sergey Buldyrev
- Yeshiva University



- Prof. Dr. Nicolas Giovambattista



## Agradecimentos



**LabM<sup>2</sup>**

- Prof. Dr. Sergey Buldyrev
- Yeshiva University



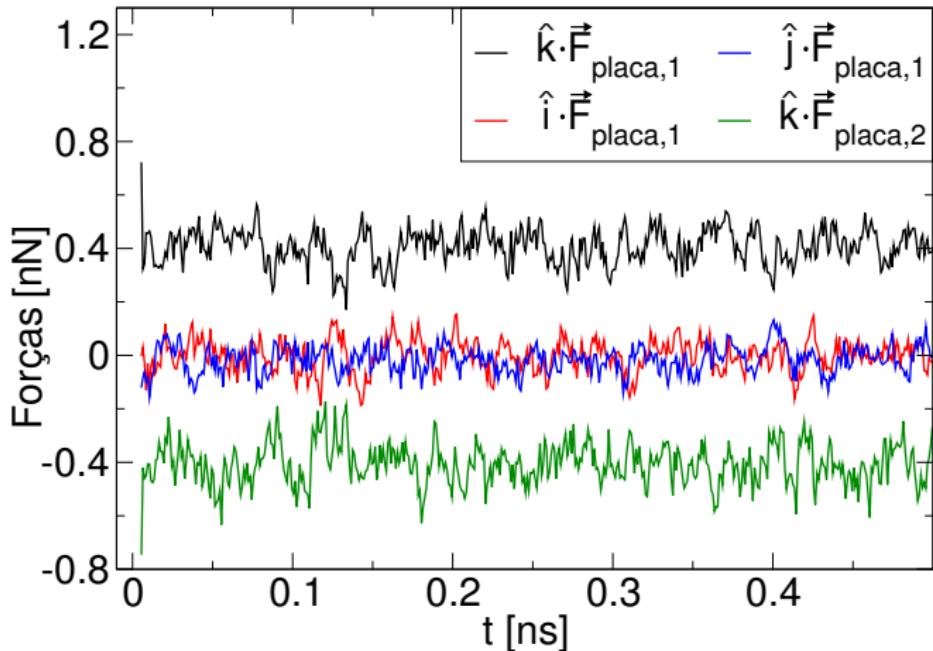
- Prof. Dr. Nicolas Giovambattista

- Prof. Dr. Adriano Alencar



**OBRIGADO!!!**

Medidas das forças resultantes sobre cada placa  $\vec{F}_{\text{placa},i}$  após a movimentação das placas de  $\beta$ -cristobalita.



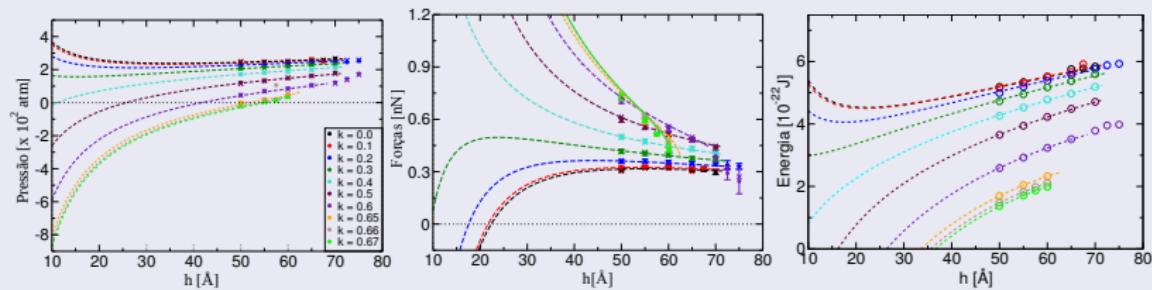
## Considerações Finais II

A TC macroscópica pode ser aplicada para estudar outros sistemas com volumes superiores a  $100 \text{ nm}^3$ .

## Considerações Finais II

**A TC macroscópica pode ser aplicada para estudar outros sistemas com volumes superiores a  $100 \text{ nm}^3$ .**

### Perspectivas futuras

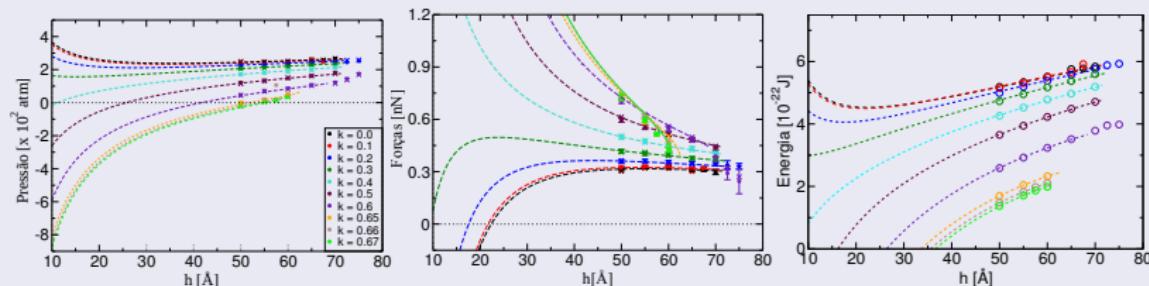


- Limite da aplicação da TC macroscópica para  $h < 50 \text{ \AA}$ ;

## Considerações Finais II

**A TC macroscópica pode ser aplicada para estudar outros sistemas com volumes superiores a  $100 \text{ nm}^3$ .**

### Perspectivas futuras

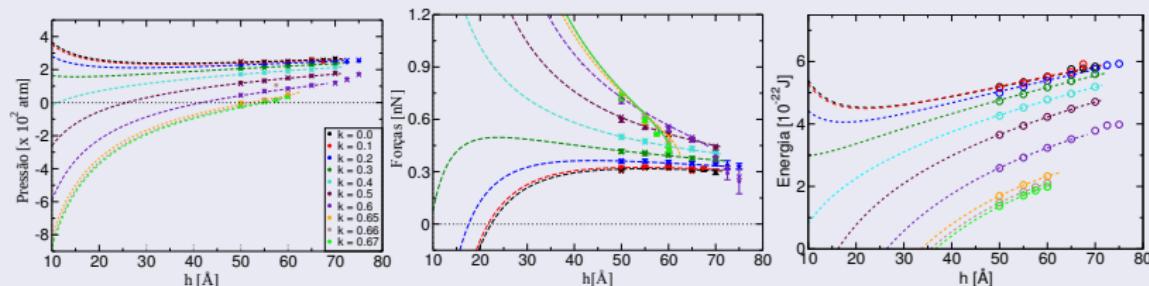


- Limite da aplicação da TC macroscópica para  $h < 50 \text{ \AA}$ ;
- Flutuações nas proximidades da ruptura;

## Considerações Finais II

**A TC macroscópica pode ser aplicada para estudar outros sistemas com volumes superiores a  $100 \text{ nm}^3$ .**

### Perspectivas futuras

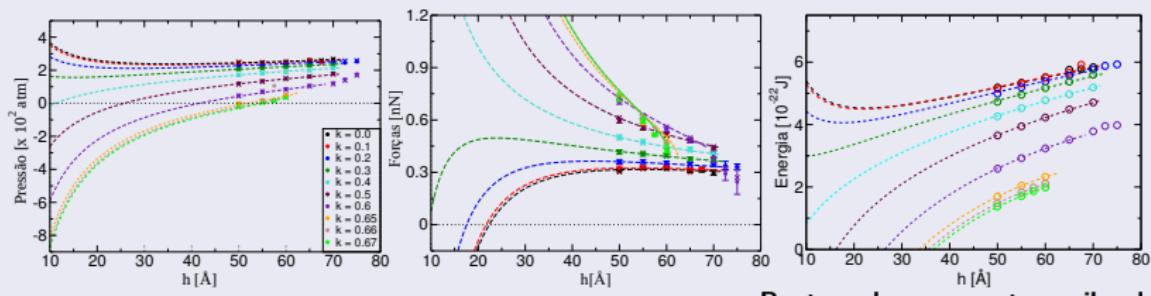


- Limite da aplicação da TC macroscópica para  $h < 50 \text{ \AA}$ ;
- Flutuações nas proximidades da ruptura;
- Experimentos com pontes capilares.

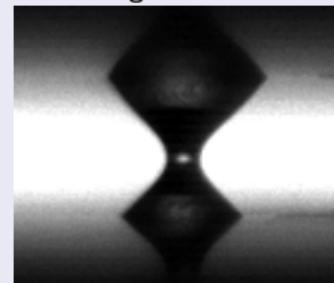
## Considerações Finais II

**A TC macroscópica pode ser aplicada para estudar outros sistemas com volumes superiores a  $100 \text{ nm}^3$ .**

### Perspectivas futuras

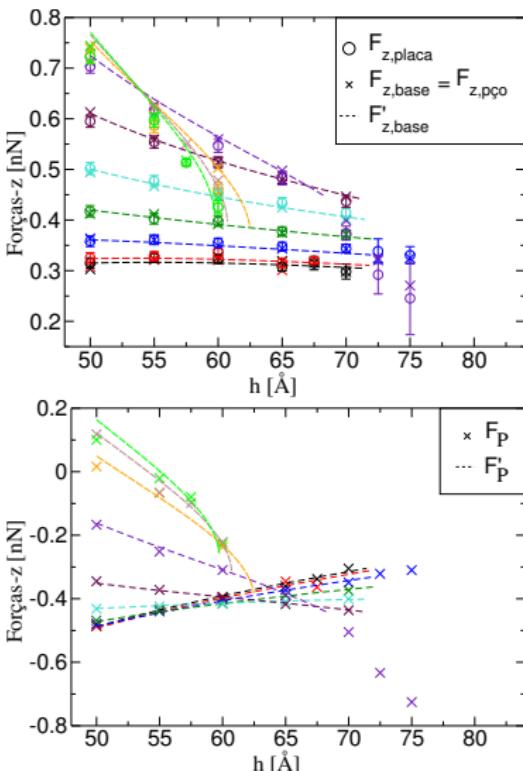
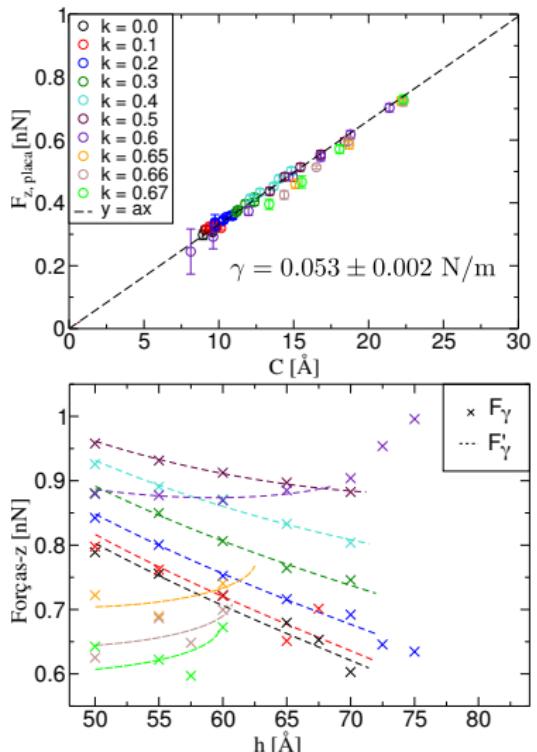


Ruptura de uma ponte capilar de glicerol:

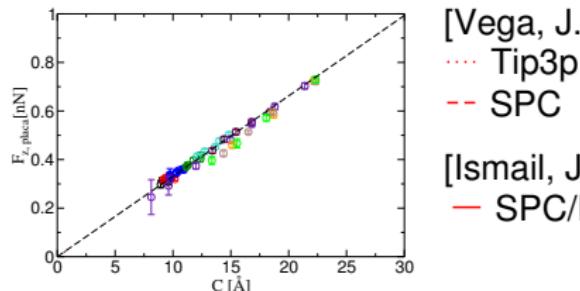


- Limite da aplicação da TC macroscópica para  $h < 50 \text{ \AA}$ ;
- Flutuações nas proximidades da ruptura;
- Experimentos com pontes capilares.

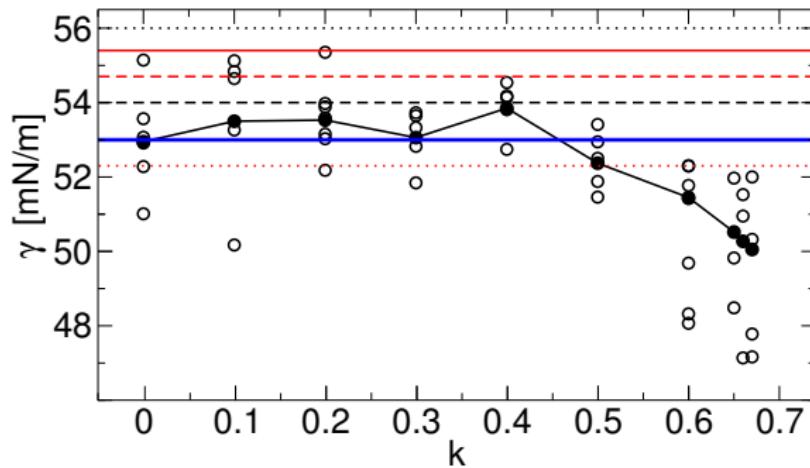
# Comparação entre as forças de adesão capilar e as componentes dessa: simulação, ajuste e analítico



# Comparação da tensão superficial $\gamma$ com outros trabalhos da literatura



[Ismail, J. Chem. Phys. (2006)]  
 SPC/E



## Primeira Etapa

-- Pontes SA e ST

... Método KB

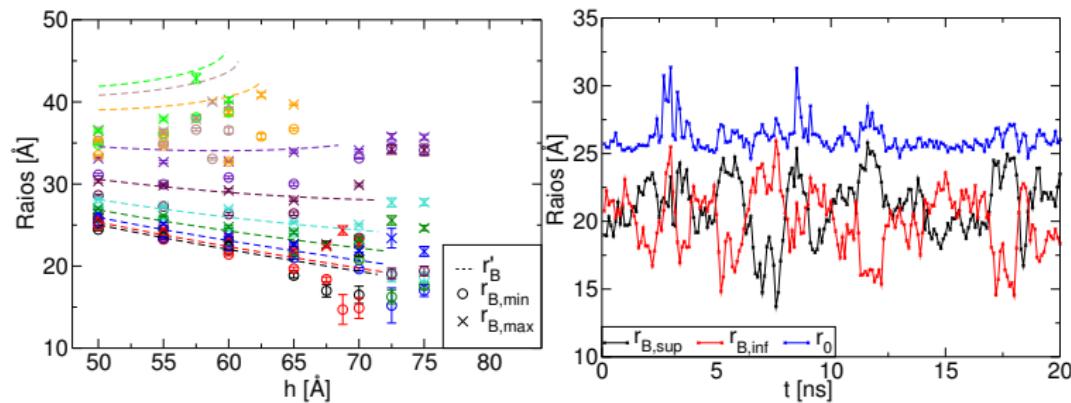
## Segunda Etapa

— Pontes SA ( $y=ax$ )

○  $P_{LYL} = \gamma/2H$

●● Pontes SA para  
cada k ( $y=ax$ )

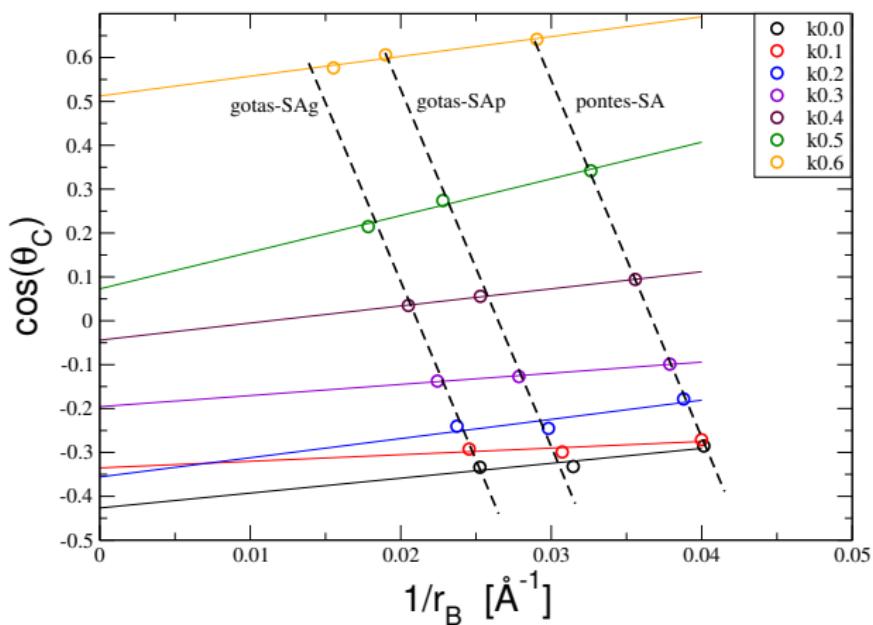
# Flutuações nos raios das bases das pontes SA



# Cálculo da tensão de linha $\kappa$ utilizando os dados das gotas e pontes SA no estudo da **primeira etapa**

$$\cos \theta_c = \cos \theta_\infty - \frac{\kappa}{\gamma} \frac{1}{r_B}$$

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma}$$



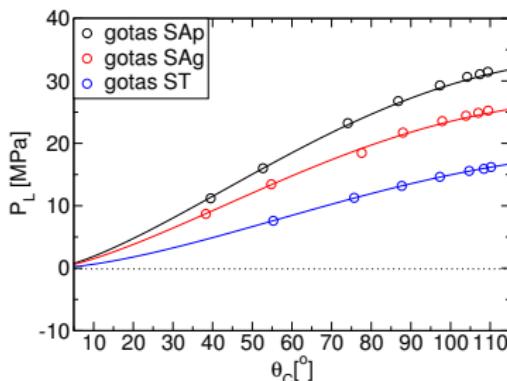
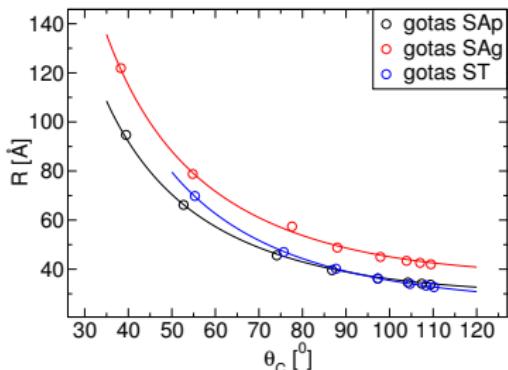
## Cálculo da pressão de Laplace no interior de gotas SA e ST utilizando os dados no estudo da **primeira etapa**

$$\text{gota SA} \quad \Omega = \int_0^h \pi r(z)^2 dz = \frac{\pi R(\theta_c)^3}{3} (2 - 3 \cos \theta_c + \cos^3 \theta_c)$$

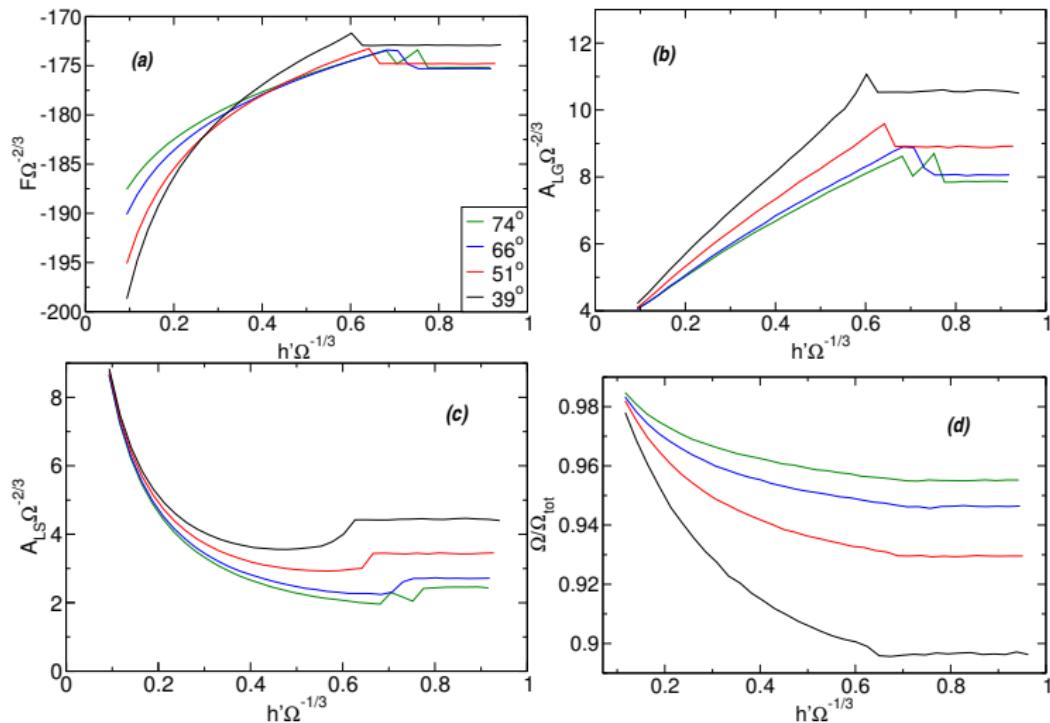
$$\text{gota ST} \quad \Omega = 2L \int_0^h r(z) dz = 2R(\theta_c)^2 L \left( \frac{\pi}{2} - \cos \theta_c \sin \theta_c - \arcsin(\cos \theta_c) \right)$$

$$h = R - z_c$$

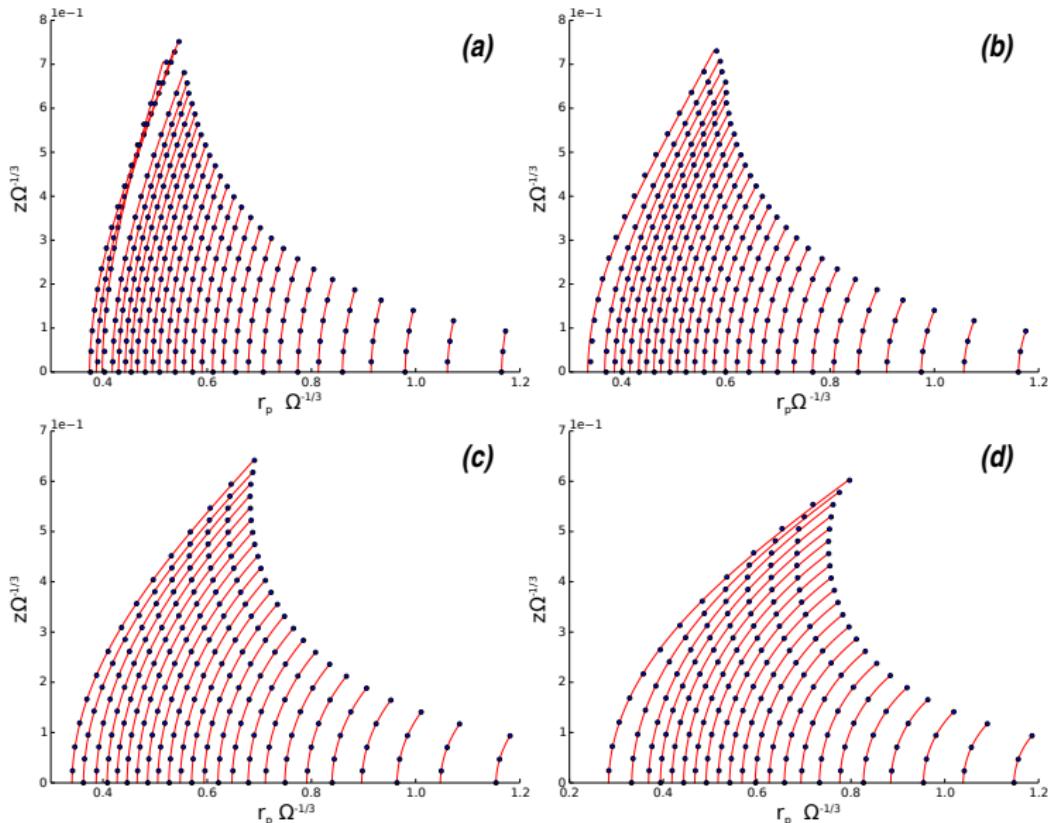
$$\Delta P = \gamma \frac{2}{R(\theta_c)}$$



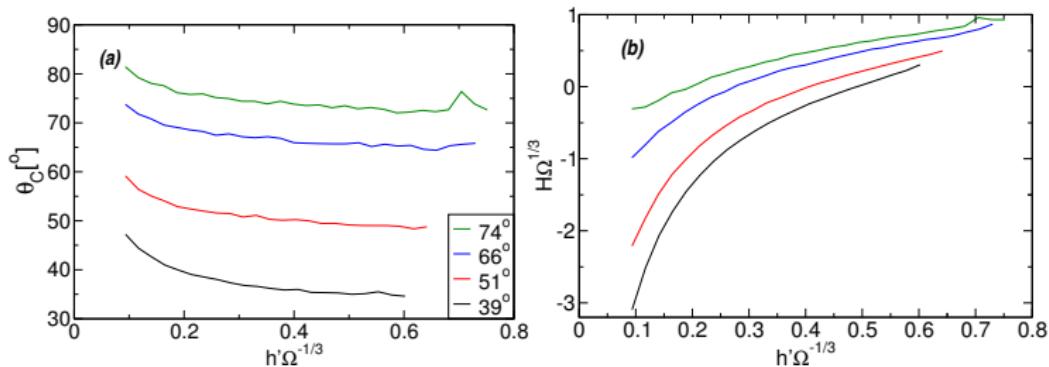
# Pontes SA simuladas com o modelo gás de rede e aderidas a duas placas planas I:



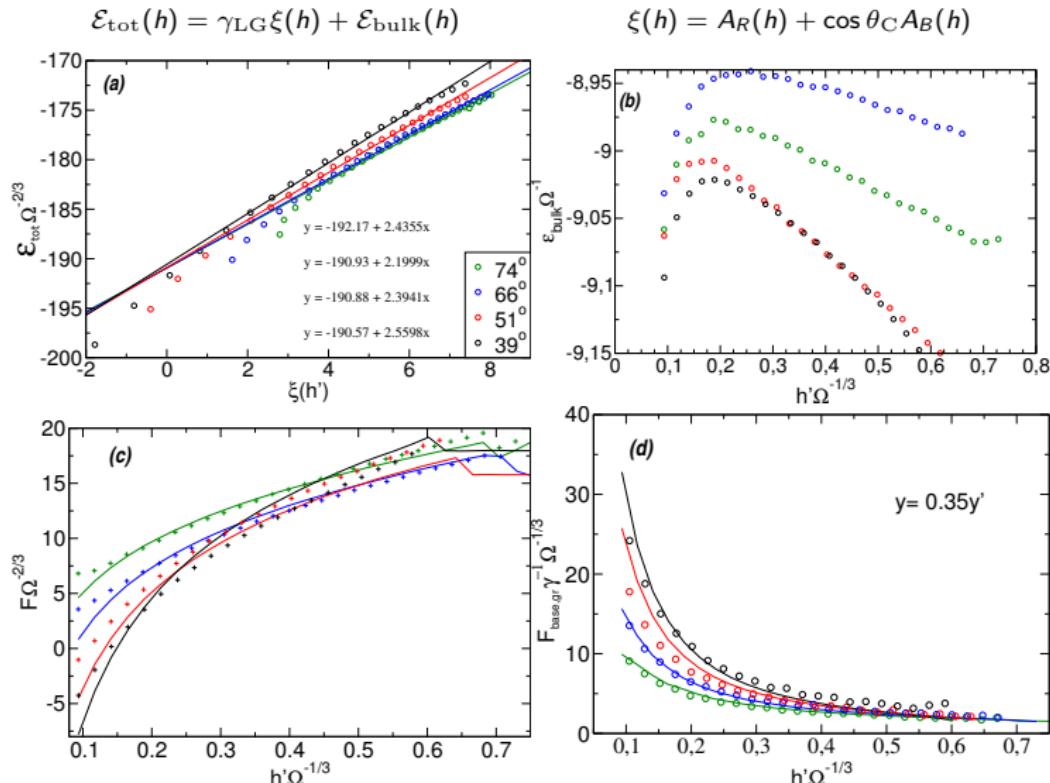
## Pontes SA simuladas com o modelo gás de rede e aderidas a duas placas planas II:



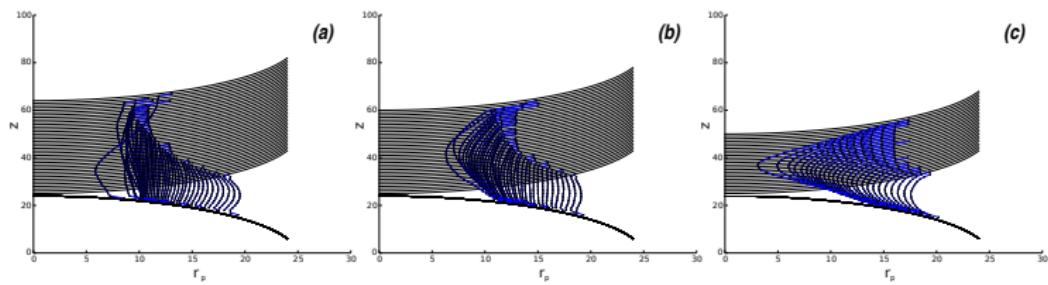
## Pontes SA simuladas com o modelo gás de rede e aderidas a duas placas planas III:



## Pontes SA simuladas com o modelo gás de rede e aderidas a duas placas planas IV:

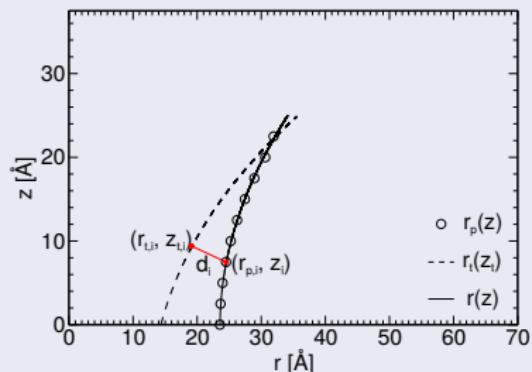


A rugosidade dos hemisférios altera o ângulo de contato das pontes SA.



Ajustar os conjuntos de parâmetros para determinar o perfil teórico  $r(z)$  a partir do perfil da simulação  $r_p(z)$  I.

**Parâmetros:**  $(R, z_c) \rightarrow$  gotas SA e ST;  $(H(r_0, R_2), r_0) \rightarrow$  pontes SA;  $(R, r_c) \rightarrow$  pontes ST



- (i) Criar um perfil teste  $r_t(z_t)$  descrito pelos parâmetros de teste  $R_t, r_{0,t}, R_{2,t}, z_{c,t}$  e  $r_{c,t}$ ;
- (ii) Determinar a distância  $d_i$  entre os pontos  $(r_{p,i}, z_i)$  e  $(r_{t,i}, z_{t,i})$ ,  

$$d_i = \sqrt{(r_{t,i} - r_{p,i})^2 + (z_{t,i} - z_i)^2};$$
- (iii) Determinar o erro  $\epsilon$  do ajuste:  

$$\epsilon = \sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} d_i^2}$$
- (iv) Alterar  $R_t, r_{0,t}, R_{2,t}, z_{c,t}$  e  $r_{c,t}$  de  $0.1\text{\AA}$ .

Repetir os passos (i)–(iv) até varrer todos os intervalos estabelecidos previamente para os parâmetros de teste.

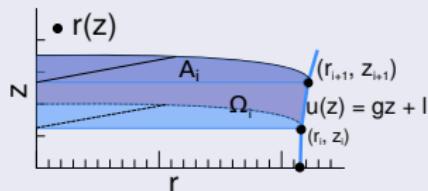
Ajuste do perfil teórico  $r(z)$ .

Ajustar os conjuntos de parâmetros para determinar o perfil teórico  $r(z)$  a partir do perfil da simulação  $r_p(z)$  II.

Cálculo numérico das áreas e dos volumes:

$$A_B = 2\pi r_{N_{p,a}-1}^2,$$

$$A_R = \sum_{i=0}^{N_{p,a}-1} A_i, \quad \Omega = \sum_{i=0}^{N_{p,a}-1} \Omega_i$$



Cálculo da área da interface líquido-sólido  $A_B$

$$A_B = 2\pi r_{N_{p,a}-1}^2$$

Cálculo da área da interface líquido-gás  $A_R$

$$A_R = \sum_{i=0}^{N_{p,a}-1} A_i \quad A_i \approx \pi \sqrt{g^2 + 1} \left[ g (z_{i+1}^2 - z_i^2) + 2l (z_{i+1} - z_i) \right]$$

Cálculo do Volume  $\Omega$

$$\Omega = \sum_{i=0}^{N_{p,a}-1} \Omega_i \quad \Omega_i \approx \pi \left( \frac{g^2}{3} [z_{i+1}^3 - z_i^3] + gl [z_{i+1}^2 - z_i^2] + l^2 [z_{i+1} - z_i] \right)$$

Coeficientes ângular  $g$  e linear  $l$

$$g = \frac{(r_{i+1} - r_i)}{(z_{i+1} - z_i)}$$

$$l = \frac{(r_i z_{i+1} - r_{i+1} z_i)}{(z_{i+1} - z_i)}$$