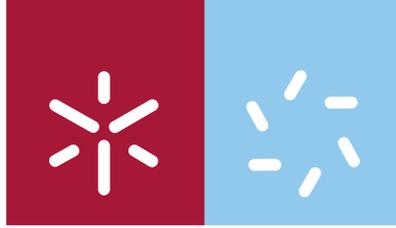


Universidade do Minho
Escola de Ciências

João Filipe da Cunha Marques

**Estudo computacional do crescimento de
filmes de monocamadas de nanopartículas
em substratos funcionalizados**



Universidade do Minho
Escola de Ciências

João Filipe da Cunha Marques

**Estudo computacional do crescimento de
filmes de monocamadas de nanopartículas
em substratos funcionalizados**

Tese de Mestrado em Física
Área de Especialização Ensino

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor António Manuel Rosa Cadilhe

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, / /

Assinatura: _____

Resumo

O presente trabalho representa o culminar duma investigação sobre o crescimento de filmes pela adsorção irreversível de nanopartículas. O problema é abordado numa perspectiva mais fundamental, onde apenas são considerados detalhes geométricos (dimensões das partículas e dos padrões de adsorção nos substratos). Estudámos a sua influência na morfologia e na cinética da formação dos depósitos. Recorremos às simulações computacionais pelo método de Monte Carlo para descrever a formação dos materiais.

Estudou-se o processo de crescimento de filmes em condições de não equilíbrio, onde a adsorção das partículas sobre o substrato é irreversível. Este tipo de adsorção é uma correcta descrição de sistemas onde a difusão e a desadsorção das partículas não ocorrem na escala temporal da experimentação. O processo é simulado pelo modelo de *adsorção sequencial aleatória*. Nele, as partículas assumem a forma de discos e a interacção entre as partículas é limitada ao seu volume. Consideraram-se apenas depósitos em monocamada.

Um dos factores analisados foi a distribuição de tamanhos das partículas. Estas foram caracterizadas por uma distribuição Gaussiana truncada, com dispersões até 20%. Outro factor foi a funcionalização dos substratos através da presença de zonas selectivas de adsorção das partículas.

Investigou-se separadamente a formação destes depósitos em substratos regulares e em substratos pré-padronizados (funcionalizados). No que diz respeito à adsorção em substratos regulares, estudou-se a influência da dispersão de tamanhos das partículas na morfologia final dos filmes e também na cinética da sua formação. Para descrever a estrutura dos depósitos, estimaram-se propriedades como a cobertura limite, as dimensões das

partículas adsorvidas e as distâncias entre as partículas depositadas. Para a descrição da cinética, analisou-se a aproximação da cobertura ao seu valor limite. Foi possível identificar uma transição entre dois regimes cinéticos, mesmo para valores pequenos da dispersão dos tamanhos das partículas, e constatar que esta tem uma dependência funcional com a dispersão em lei de potência.

No que respeita à formação de filmes em monocamada em substratos funcionalizados, considerou-se a influência de limitar a adsorção das partículas a zonas bem definidas (células) e distribuídas de forma regular no substrato. Por simplicidade, considerou-se um padrão de células quadradas de iguais dimensões, distribuídas uniformemente numa geometria de rede quadrada. Dois parâmetros caracterizam estes padrões: a dimensão das células e a distância entre estas. Apresentaram-se resultados da morfologia dos depósitos formados em substratos cuja separação entre as células não permite interacção com partículas adsorvidas em células vizinhas. Deste modo, a interacção entre as partículas é limitada às que adsorvem na mesma célula. A presença de um padrão permite uma selectividade de tamanhos das partículas adsorvidas diferente da obtida em substratos regulares. O efeito conjugado da dimensão das células e da dispersão dos tamanhos das partículas permite uma influência reguladora quanto ao número de partículas adsorvidas em cada uma dessas zonas. Pela acção dos mesmos factores, novas estruturas surgem nos materiais assim construídos.

Abstract

The present work is the result of the investigation on film growth through the irreversible adsorption of nanoparticles. The problem is approached from a fundamental perspective where only geometrical features are considered (particles size and adsorption patterns on the substrates). We studied their influence on the morphology and on the formation kinetics of the deposits. To give a more realistic description of the growth of such films, we resort to kinetic Monte Carlo simulations.

We study the film growth under non-equilibrium conditions, where adsorption of particles on the substrate is irreversible. This type of adsorption is a correct description of systems where the diffusion and desorption processes does not occur within the experimental timescale. The process is modeled using the random sequential adsorption model. In the present model, particles consist of discs and the interaction is limited to their excluded volume. Only monolayer deposits are considered.

One of the factors to be considered regards the particles size distribution of adsorbing particles. We assumed a truncated Gaussian distribution with dispersions up to 20%. The other factor was the functionalization of the substrate through the presence of selective adsorption areas.

We studied the formation of deposits on regular and on pre-patterned substrate (functionalized) separately. With respect to adsorption on regular substrates we studied the influence of the size dispersion in the morphology of the films and the kinetics of their formation. To describe the structure of deposits we estimate some properties as the jamming coverage, the particle size and the distance between adsorbed particles. For a description

of the kinetics, we analyze the approach of the coverage to its jamming value. It was possible to identify a transition between two kinetic regimes, even for small values of the size dispersion, and that this transition varies with the value of the dispersion of particles sizes.

Regarding the formation of monolayer films on functionalized substrates, we considered the effect of limiting particle adsorption to well defined and regularly distributed areas on the substrate (cells). For simplicity, we considered a pattern of equal size square cells in a square lattice array. Two parameters characterize these patterns, the size of the cells and the distance between them. We present results of film morphology formed in substrates that are characterized by cell-cell separation that limit particle interaction to the ones previously adsorbed in the same cell. The pattern allows different size selection from that given by a regular substrat. The combined effect of cell size and size dispersion allows control of the number of particles adsorbed in each of these adsorbing areas. By the action of these factors, new interesting structures arise in the materials.

Prefácio

O mote central desta tese é o estudo, por métodos computacionais, de sistemas de muitos corpos que evoluem entre diferentes estados em condições de fora de equilíbrio. Algumas das propriedades resultam do efeito cooperativo entre muitas partículas. Um estudo baseado numa perspectiva de Física Estatística fornece uma descrição destas propriedades e da correspondência com as interacções microscópicas.

O problema específico deste trabalho refere-se ao crescimento de filmes de nanopartículas em monocamadas, em condições que levam à adsorção irreversível destas no substrato. Estes depósitos são de interesse devido a razões tecnológicas e científicas. Compreender como controlar as estruturas desses depósitos e a cinética da deposição são os temas centrais da investigação nesta área.

Recentes desenvolvimentos em métodos litográficos permitem a construção de superfícies que exibem heterogeneidade na interacção com as partículas, de tal modo que a adsorção só ocorre em determinadas áreas. Criam-se padrões de adsorção com características muito interessantes, como a regularidade, as dimensões inferiores ao micrometro e a reprodutibilidade dos mesmos. A utilização de substratos pré-padronizados para o crescimento de monocamadas potencia o controlo sobre a morfologia e sobre a cinética do crescimento. A compreensão da forma como estes padrões controlam as propriedades finais dos depósitos ainda está pouco aprofundada.

Investigação existente nesta área considera a adsorção de partículas do mesmo tamanho. No entanto, nanopartículas produzidas experimentalmente são tipicamente caracterizadas por uma dispersão de tamanhos. A sua inclusão no estudo leva a um tratamento

mais realista do processo de formação de filmes de nanopartículas em monocamada. Na nossa investigação, aproximámos o processo de adsorção pelo modelo conhecido como *adsorção sequencial aleatória*.

No que respeita à organização desta tese, a mesma está dividida em cinco capítulos. O Capítulo 1 introduz a motivação relativa ao estudo do problema do crescimento de filmes de partículas em monocamada, com base em metodologias da Física Estatística. Posicionámos os estudos computacionais quanto às contribuições para a compreensão do mundo natural. Concluiremos esta motivação através da descrição histórica da evolução do estudo do problema, legitimando os objectivos específicos da nossa investigação - estudar a influência da distribuição de tamanhos das partículas na estrutura e na cinética do filmes e a utilização de substratos funcionalizados como forma de permitir controlar as propriedades finais destes depósitos, tendo em consideração partículas com distribuição de tamanhos.

O Capítulo 2 consagra alguns tópicos importantes no domínio da Física Estatística. Em primeiro lugar, discutimos a pertinência da Física Estatística para o estudo de sistemas de muitos corpos. De seguida, apresentámos algumas considerações importantes no desenvolvimento de modelos estatísticos para o estudo de sistemas físicos, como variáveis e processos estocásticos e a equação mestra (para a descrição da evolução dos sistemas). Distinguimos entre sistemas em condições de equilíbrio e fora de equilíbrio e quais as correspondentes considerações no que respeita à estimativa das propriedades observáveis que descrevam o comportamento destes. Finalmente, justificámos a adequação duma descrição probabilística do processo de adsorção.

No que concerne ao Capítulo 3, debatemos algumas ideias na aplicação do método de Monte Carlo. Após uma breve descrição histórica da sua génese, exemplificámos algumas aplicações do método de Monte Carlo *Standard* (integrações de funções e modelo de *Ising*). Ao longo destes exemplos, definimos conceitos importantes (como passos de Monte Carlo) e ilustramos as amostragens simples e por importância. Seguidamente, discutimos algumas questões quanto à aplicação do método de Monte Carlo cinético - utilizado ao longo

da investigação. Debateremos a relevância das condições de fronteira na elaboração de modelos computacionais. No final, exemplificámos algumas limitações do método, nas quais incluímos as de natureza computacional.

No Capítulo 4, apresentámos o nosso estudo quanto ao crescimento de filmes em monocamada em substratos que denominamos de regulares. Este substratos caracterizam-se pela homogeneidade, em toda a sua extensão, na adsorção das partículas. Servem os resultados obtidos para descrever a influência da adsorção de partículas com distribuição de tamanhos na morfologia das monocamadas e na cinética do processo. Procurámos descrever a morfologia dos depósitos resultantes através de estimativas do valor da cobertura limite, da distribuição dos tamanhos das partículas adsorvidas e da distribuição da distância entre partículas. Ainda neste capítulo, estudámos a aproximação da cobertura ao seu valor limite, para uma compreensão da cinética do problema.

Relativamente ao último capítulo, descrevemos os principais resultados obtidos no estudo da adsorção das partículas com distribuição de tamanhos em substratos que exibem um padrão de adsorção. O nosso objectivo foi compreender a influência da presença de diferentes padrões de adsorção e da distribuição de tamanhos das partículas na estrutura final dos filmes. Estimámos propriedades como a cobertura limite, o número médio de partículas adsorvidas em cada célula característica do padrão e o raio médio das partículas adsorvidas. Analisámos também a distribuição de tamanho das partículas adsorvidas, do número de partículas adsorvidas em cada célula do padrão e da distância entre as mesmas.

Durante a cruzada, da qual resulta esta tese, muitos contribuíram pela sua chegada a bom porto.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Doutor António Cadilhe, orientador deste trabalho, que me introduziu ao estudo de fenómenos fora de equilíbrio e ao método de Monte Carlo. Pelo seu cuidado, interesse e incentivo ao meu desenvolvimento científico o meu muito obrigado. Seguidamente, gostaria de estender o meu agradecimento ao meu co-orientador Professor Doutor José Carmelo, pelo seu apoio institucional que muito facilitou todo este percurso.

Aos meus colegas de jornada, Nuno Araújo e Cristóvão Dias: pelo companheirismo, constante motivação, apoio e sentida amizade, o meu profundo agradecimento. Particularmente, ao Nuno um acrescido agradecimento pela disponibilidade da sua colaboração no projecto e pelo constante apoio e paciência para esclarecer as minhas dúvidas.

Ao Grupo em Complexidade e Propriedades Electrónicas e à Fundação para a Ciência e Tecnologia, o meu agradecimento pelo apoio financeiro prestado nas divulgações de partes deste trabalho em conferências de relevo internacional.

Adicionalmente, o meu reconhecimento ao projecto *SeARCH* pela disponibilização dos meios computacionais necessários a este trabalho.

À minha família, em especial à minha mãe.

À Cristina, pela leitura atenta às situações linguísticas e, principalmente, por ter norteado o caminho até aqui.

Conteúdo

Resumo	iii
Abstract	v
Prefácio	vii
Nomenclatura	xii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Figuras	xvii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Estado da arte	5
1.3 Objectivos	12
2 Breves considerações de Física Estatística	13
2.1 Introdução	13
2.2 Variáveis e Processos estocásticos	16
2.2.1 Variáveis	16
2.2.2 Processos	18
2.2.3 Equação Mestra	23
2.3 Sistemas em condições de equilíbrio e fora de equilíbrio	25

2.4	A adsorção numa perspectiva estatística	29
3	Método de Monte Carlo	33
3.1	Introdução	33
3.1.1	História	34
3.2	Método de Monte Carlo <i>standard</i>	35
3.2.1	Amostragem simples e amostragem por importância	37
	Modelo de Ising	42
3.3	Método de Monte Carlo cinético	46
3.4	Condições de fronteira	50
3.5	Limitações computacionais	53
4	Crescimento de filmes em substratos regulares	57
4.1	Modelo	57
4.2	Resultados	66
4.3	Implicações	78
5	Crescimento de filmes em substratos funcionalizados	79
5.1	Modelo	79
5.2	Diagrama	81
5.3	Resultados	86
5.3.1	Adsorção duma partícula por célula	87
5.3.2	Adsorção múltipla de partículas por célula	88
5.4	Implicações	95
	Conclusão	97

Nomenclatura

α	Dimensão linear das células do padrão em unidades do diâmetro médio das partículas
α_c	Dimensão das células do padrão para o qual ocorre a transição entre os regimes SPCA e MPCA
β	Distância entre as células do padrão em unidades do diâmetro médio das partículas
β_c	Distância entre as células do padrão para o qual ocorre a transição entre os regimes SPCA e MPCA
\mathcal{O}	Observável
$\text{erf}(z)$	Função erro
Ω	Volume do espaço de fase acessível ao sistema
σ	Desvio padrão
σ_i	Sentido de um <i>spin</i> na posição i
θ	Cobertura
$\theta(\infty)$	Cobertura limite
θ_r	Cobertura remanescente
θ_{sat}	Cobertura de saturação

Γ	Razão entre a taxa de adsorção e a taxa de desadsorção
A	Área
Cl	Número de células virtuais livres para adsorção
E_s	Energia do estado s
H	Hamiltoniano
J	Interacção entre spins
k_B	Constante de Boltzmann
k_a	Taxa de adsorção de partículas por unidade de tempo
k_d	Taxa de desadsorção de partículas por unidade de tempo
L	Dimensão linear do substrato
m	Magnetização média
MCS	Passos de Monte Carlo (<i>Monte Carlo Steps</i>)
n	Número de partículas
N_0	Número de eventos favoráveis
N_t	Número total de amostras do sistema
N_{ts}	Número total de eventos simulados
p	Conjunto de coordenadas de momento
$P(x)$	Probabilidade de x
q	Conjunto de coordenadas de posição
r	Raio da partícula

r_m Valor médio da distribuição Gaussiana do raio das partículas

$r_{\text{máx}}$ Raio máximo das partículas

$r_{\text{mín}}$ Raio mínimo das partículas

T Temperatura

t Tempo

T_c Temperatura crítica

t_c Tempo de transição entre regimes cinéticos

W Taxa de transição

Z Função de partição

Lista de Tabelas

1.1	Valores de cobertura limite e dependência temporal da aproximação da cobertura ao seu valor de limite, para tempos assintóticos, em sistemas com diferentes partículas de tamanho único, onde e é uma medida da excentricidade das partículas.	11
3.1	Resultados obtidos da aproximação ao valor tabelado $\text{erf}_T(2) = 0.99532$ [60], através do método de Monte Carlo por amostragem simples ($\langle \text{erf}_s(2) \rangle$) e por importância ($\langle \text{erf}_i(2) \rangle$), para diferentes números de pontos gerados. .	41
4.1	Valores do tempo característico de transição entre os dois regimes cinéticos para diferentes valores da dispersão.	76
5.1	Valores da dimensão da célula para a transição entre os regimes SPCA e MPCA para diferentes valores da dispersão.	89

Lista de Figuras

1.1	Diferentes abordagens da Física e as suas inter-relações, de acordo com Binder e Landau [12].	4
1.2	Cobertura de saturação em função da razão entre as taxas de adsorção (k_a) e de desadsorção (k_d).	6
1.3	Modelo do processo de RSA.	8
1.4	Configuração de um sistema no estado de cobertura limite com dimensão linear 100 vezes o diâmetro da partícula.	9
2.1	Exemplo da trajectória de uma partícula Browniana.	21
2.2	Espaço de fase bidimensional com uma trajectória estocástica.	22
3.1	Representação de 300 pontos gerados aleatoriamente, com amostragem simples. Os pontos azuis respeitam a condição $y < e^{-x^2}$	38
3.2	Representação de 300 pontos gerados aleatoriamente, com amostragem por importância, onde os pontos são gerados com diferentes probabilidades em cada parte do domínio, definida por $P_i = A_i/A$. Os pontos azuis respeitam a condição $y < e^{-x^2}$	39
3.3	Função de probabilidade cumulativa de cada parte do domínio da função a integrar pela técnica de amostragem por importância.	40
3.4	Diferentes configurações de um sistema com 50×50 spins, para diferentes valores da temperatura, (a) $T < T_c$, (b) $T \approx T_c$, (c) $T > T_c$	43

3.5	Distribuição da magnetização média de um sistema com 50x50 <i>spins</i> , através de amostragem simples e por importância, com 10^4 amostras independentes, para diferentes valores da temperatura, (a) $T < T_c$, (b) $T \approx T_c$, (c) $T > T_c$	47
3.6	Condições de fronteira periódicas (a) e oblíquas (b)	52
3.7	Condições de fronteira livres (a) e específicas (b)	53
4.1	Interação por exclusão de volume.	58
4.2	Distribuição Gaussiana truncada.	60
4.3	Área do substrato excluída à adsorção de novas partículas.	61
4.4	Células virtuais num substrato limpo, (a). Área disponível para a adsorção após deposição de 40 partículas, (b). Células virtuais classificadas de livres antes, (c), e após a iteração da malha virtual, (d). Condições de fronteira periódicas aplicadas na horizontal e na vertical, num substrato de dimensão linear de 20 vezes o diâmetro da partícula.	62
4.5	Esquema de funcionamento do algoritmo.	63
4.6	Cobertura limite (%) em função da dispersão dos tamanhos com barras de erro.	68
4.7	Estado de cobertura limite para sistemas de dimensão linear $100r_m$ e com partículas com diferentes dispersões de tamanhos, (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 20%. Condições de fronteira periódicas aplicadas na horizontal e na vertical.	69
4.8	Distribuição dos raios das partículas adsorvidas para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas.	70
4.9	Função de correlação entre pares para diferentes dispersões dos tamanhos das partículas.	71
4.10	Desvio padrão e cobertura remanescente com barras do desvio padrão associado em função da dispersão dos tamanhos das partículas.	74

4.11	Evolução temporal da aproximação da cobertura ao valor limite para valores mais elevados de dispersão dos tamanhos das partículas.	75
4.12	Evolução temporal da aproximação da cobertura ao valor limite para valores mais baixos de dispersão dos tamanhos das partículas.	76
4.13	Gráfico do tempo de transição entre regimes em função da dispersão dos tamanhos das partículas. A recta representa a regressão linear.	77
5.1	Padrão de quadrados sobre um substrato quadrado, distribuídos numa rede quadrada.	80
5.2	Regras de adsorção num substrato pré-padronizado.	81
5.3	Dimensões características do padrão sobre o substrato.	82
5.4	Diagrama para a adsorção de partículas, com dispersão de tamanhos, em substratos padronizados.	83
5.5	Dimensão limite para a transição entre SPCA e MPCA.	84
5.6	Dimensão limite para a transição entre ICCA e NICCA.	84
5.7	Adsorção de partículas com distribuição de tamanhos dada por uma Gaussiana truncada e com dispersão de 20%, em substratos padronizados para diferentes regiões do diagrama apresentado na Fig. 5.4. São aplicadas condições de fronteira periódicas na horizontal e na vertical.	85
5.8	Função de correlação entre pares para diferentes valores da dimensão da célula α , no regime de SPCA, e para partículas com dispersão dos tamanhos de 20%.	87
5.9	Função de correlação entre pares para diferentes dispersões dos tamanhos das partículas, no regime SPCA, para valores da dimensão da célula $\alpha = 0.4$	88
5.10	Propriedades do estado limite de substratos pré-padronizados no regime NICCA em função da dimensão linear da célula α , para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas. (a) Cobertura limite para $\beta = 1.5$. (b) Número médio de partículas adsorvidas na mesma célula. (c) Raio médio das partículas adsorvidas.	90

- 5.11 Gráficos com a frequência relativa de diferentes números de partículas em cada célula para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas, (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 20% 91
- 5.12 Gráficos com a distribuição dos raios das partículas adsorvidas em substratos padronizados e regulares, para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas, (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 20% 92
- 5.13 Função de correlação entre pares para diferentes valores da dimensão da célula α , no regime de MPCA, e para partículas com dispersão dos tamanhos de 20%. 94
- 5.14 Função de correlação entre pares para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas, no regime MPCA, para valores da dimensão da célula $\alpha = 1.0$ 95

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O presente capítulo visa fundamentar a escolha do tema estudado nesta tese. No mesmo, iremos destacar os principais tópicos de interesse tecnológico, teórico e computacional. Faremos uma introdução ao problema físico, contextualizando-o através da história da evolução do seu estudo. Finalmente, apresentaremos os objectivos que pretendemos atingir com esta investigação.

Encontramo-nos na era da nanotecnologia. As aplicações tecnológicas procuram recorrer a *blocos* de construção de dimensões lineares cada vez mais reduzidas, estimulando o interesse pela utilização de partículas de dimensões inferiores às das tradicionais partículas coloidais (micron a submicron), isto é, de dimensões até às nanopartículas [1, 2]. Os depósitos de partículas coloidais, de tão reduzidas dimensões, em monocamada ou multi-camadas são importantes num grande número de aplicações, como cristais fotónicos [3, 4, 5], *quantum dots* [6, 7], catálises heterogéneas [8, 9] e sensores [10]. Compreender e controlar a estrutura final de tais depósitos é, sem dúvida, um dos principais tópicos que orientam a investigação neste campo [1, 11].

Apesar do interesse tecnológico, a nossa motivação é mais direccionada numa perspectiva fundamental da formação destes materiais. Interessa-nos estudar as estruturas

resultantes e a cinética de formação destes depósitos. A motivação do presente estudo prende-se com a compreensão de quais factores permitem o controle das características dos depósitos finais. Muitas das propriedades dos materiais, incluindo os filmes de nanopartículas em monocamada, resultam de efeitos cooperativos entre o conjunto de partículas que os constituem. Desejamos investigar de que forma os conceitos *microscópicos* podem conduzir à compreensão das propriedades dos objectos macroscópicos.

Foi há dois séculos que o estudo das propriedades de sistemas macroscópicos, formados por um elevado número de partículas, se estabeleceu como objecto da Termodinâmica. Assumindo que estes sistemas se encontravam em equilíbrio, estabeleceram-se relações simples sobre parâmetros *macroscópicos*, como por exemplo, pressão, temperatura, volume, entropia e energia. Destas relações estavam excluídas quaisquer considerações sobre as partículas constituintes dos sistemas.

No início do século passado, a teoria corpuscular da matéria começou a ser aceite. Na mesma altura, a formulação da Mecânica Quântica complementou a Mecânica Clássica na descrição das interacções consideradas elementares, inclusivamente de tão pequenas partículas como átomos e os seus constituintes. A conjugação destes dois adventos impulsionou a Física a procurar explicações para o comportamento de sistemas macroscópicos no reino do átomo. O principal interesse são as propriedades que caracterizam os sistemas macroscópicos, pelo que o conhecimento detalhado do comportamento individual de cada átomo ou molécula que compõe o sistema forneceria a compreensão desejada para os problemas. Já existe conhecimento suficiente das interacções fundamentais entre átomos e moléculas. No entanto, o número de partículas envolvidas é muito grande para qualquer sistema macroscópico, $\approx 10^{23}$. Deste modo, um tratamento determinístico das interacções entre as partículas está fora do alcance do poder de cálculo mesmo do computador mais avançado. Embora a descrição da Mecânica Clássica seja determinística, a complexidade da maioria dos sistemas leva a uma abordagem na qual a maioria dos graus de liberdade microscópicos é tratada como ruído (variáveis estocásticas, ou seja, que apresentam valores verdadeiramente aleatórios) e apenas algumas variáveis são analisadas com uma lei de

comportamento determinável sujeita à acção deste ruído. Este método foi utilizado por Einstein e Langevin no início do século XX para compreender o movimento Browniano.

Uma aproximação das interacções das partículas através de uma descrição probabilística, diminuindo o detalhe das interacções, é preferível. O estudo de sistemas físicos aproximados através de descrições probabilísticas é o objecto de estudo da Física Estatística. Dado o elevado número de graus de liberdade dos modelos, o tratamento analítico é possível em poucos exemplos. Para os outros exemplos, a computação (em especial através do método de Monte Carlo) revela-se uma ferramenta poderosa para o estudo destes sistemas - com elevado número de graus de liberdade e aproximados por descrições probabilísticas.

O estudo do mundo natural com recurso a métodos computacionais é algo recente na história da ciência. A física ou filosofia natural começou como uma ciência puramente teórica. Esta abordagem da compreensão do mundo natural encontrava uma limitação no que respeita à validação do conhecimento por ela gerado. A dificuldade estava em saber se o conhecimento realmente é natural, intrínseco à Natureza. A dado momento, a experimentação passou a ser aceite como o método de validação do conhecimento gerado por todas as ciências, incluindo a Física. A experimentação também tem as suas limitações, tais como conseguir preparar as suas amostras, limitar os factores intervenientes ou dispor da instrumentação necessária para medir as propriedades desejadas.

O estudo de sistemas físicos com recurso à computação (simulação computacional) pode prestar um importante contributo face a estas limitações da experimentação e assim contribuir também para a validação do conhecimento. Complementar a experimentação não é o único papel deste tipo de investigação. A simulação também pode validar conhecimento, testando os resultados de teorias e das correspondentes aproximações. Até este ponto da nossa argumentação, pode parecer que a simulação é uma abordagem dependente da experimentação ou da teoria face ao conhecimento do mundo natural. A computação assume um estatuto equivalente ao das outras abordagens. Atingiu também a auto-suficiência, criando e resolvendo os seus próprios problemas. A visão de

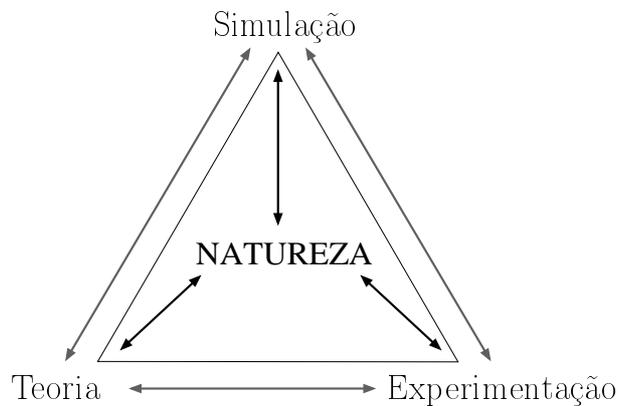


Figura 1.1: Diferentes abordagens da Física e as suas inter-relações, de acordo com Binder e Landau [12].

D.P.Landau e Kurt Binder [12], presente na fig. 1.1, exprime com simplicidade a cumplicidade do relacionamento entre as três abordagens ao conhecimento do mundo natural - teoria, experimentação e computação. Personificando, a descrição mais aproximada da inter-relação entre as três abordagens será do tipo simbiótica mutualista e não do tipo comensalista.

A investigação pela simulação computacional ocupa um espaço próprio no grande objectivo da Física - a compreensão de propriedades e processos físicos o mais completa possível. Não a devemos entender como uma abordagem que irá substituir as outras, mas antes complementar. Através da computação, podemos atingir um controle perfeito das condições e processos a que um sistema está sujeito. É tão simples como um ligar e desligar e, assim, determinar a preponderância de cada processo ou condição nas propriedades finais do sistema. Ao mesmo tempo, permite-nos um conhecimento do detalhe microscópico do sistema. É ainda possível realizar investigações que experimentalmente não são de todo desejáveis; por exemplo, estimar a potência de uma bomba nuclear. Quais os problemas a estudar? Inúmeros. É necessário saber escolher e criar o modelo adequado, através das devidas aproximações. Trata-se, inquestionavelmente, uma área com grandes potencialidades. A utilização do computador pessoal está disseminada por toda a sociedade. Num futuro muito breve, o computador será totalmente universal. O poder

de computação aumenta a um ritmo alucinante. Estes dois factores combinados levam a que este método de investigação científica se torne mais e mais poderoso, aliciante e economicamente mais viável.

Apresentada a motivação para o estudo computacional de sistemas compostos de muitos corpos (no nosso caso particular, o crescimento de filmes em monocamada em substratos funcionalizados), apresentaremos de seguida uma revisão histórica da evolução do estudo do nosso problema.

1.2 Estado da arte

Na busca pela compreensão da formação de filmes e da respectiva interacção das partículas com uma superfície sólida, Langmuir propõe uma teoria onde a ocupação do substrato é condicionada por dois processos [13]. Estes são a adsorção (através do qual as partículas ficam ligadas à superfície) e o processo inverso, a desadsorção. No modelo proposto, assumem-se quatro princípios: *i*) a adsorção é reversível; *ii*) a adsorção apenas ocorre até à monocamada; *iii*) todas as superfícies são equivalentes, de tal modo que os lugares disponíveis para a adsorção acomodam apenas uma partícula; *iv*) a adsorção de cada partícula é independente da ocupação de lugares vizinhos. A descrição de cada processo é probabilística. A adsorção depende de uma taxa de adsorção e da fracção do substrato livre para adsorver partículas. Quanto ao processo de desadsorção, relaciona-se com uma taxa de desadsorção e com a fracção do substrato ocupada por partículas previamente adsorvidas na superfície. Neste modelo, o crescimento de filmes sobre um substrato é visto como um processo reversível e a sua cinética descrita pela equação,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1 - \theta) - k_d\theta, \quad (1.1)$$

em que θ é a fracção da área do substrato ocupado por partículas (que denominaremos apenas de cobertura) e k_a e k_d são, respectivamente, a taxa de adsorção e de desadsorção de partículas por unidade de tempo.

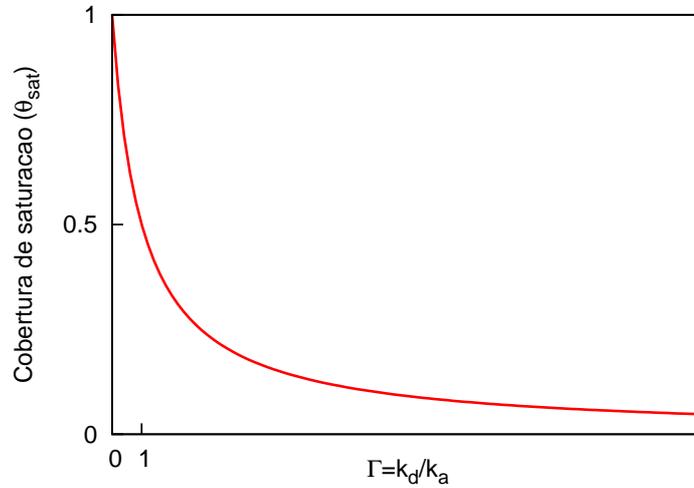


Figura 1.2: Cobertura de saturação em função da razão entre as taxas de adsorção (k_a) e de desadsorção (k_d).

Pela análise da eq. 1.1, podemos ver que existe um valor de cobertura do substrato para o qual a taxa de variação temporal da cobertura será nula. Nesta situação, podemos dizer que o sistema está em equilíbrio e que a sua cobertura manter-se-á constante. Denominaremos este valor da cobertura de cobertura de saturação, θ_{sat} , cujo valor será ditado pela razão entre as taxas de adsorção e desadsorção, $\Gamma = k_d/k_a$, de acordo com a eq. 1.2, [14].

$$\theta_{sat} = \frac{1}{(\Gamma + 1)} \quad (1.2)$$

Podemos observar no gráfico 1.2 que o sistema poderá atingir uma cobertura total, $\theta_{sat} = 1$, no limite quando $\Gamma \rightarrow 0$, ou seja, quando não existe desadsorção, $k_d = 0$, ou quando a taxa de adsorção é muito superior à de desadsorção, $k_a \rightarrow \infty$.

Neste limite, podemos considerar a adsorção irreversível. De acordo com o modelo de Langmuir, os sistemas descritos por este tipo de adsorção caracterizam-se por uma cobertura total do substrato e uma evolução temporal da cobertura exponencial, eq. 1.3.

$$\theta(t) = 1 - e^{-k_a t} \quad (1.3)$$

Em inúmeros casos experimentais de adsorção, descreveu-se o processo como irreversível e sem difusão (por exemplo, reacções de polímeros [15], adsorção de partículas em membranas biológicas [16] e de proteínas e colóides em superfícies sólidas [17, 18]). Nestes processos, as partículas não desadsorvem, nem difundem no substrato. À luz do modelo anterior, de Langmuir, esperava-se que os sistemas registassem uma cobertura completa. As coberturas finais observadas diferem substancialmente da prevista, sendo aproximadamente 82% para reacções com polímeros e aproximadamente 55% no caso da adsorção de proteínas e colóides. Verificou-se também uma discrepância na descrição da cinética - a cobertura aproxima-se dos seus valores limites em lei de potência [19]. Como seria até certo ponto expectável, a simplicidade do modelo revelou-se insuficiente. Novos modelos tornaram-se necessários para a interpretação dos processos de adsorção. Para além das evidências experimentais anteriores, motivadoras de estudos mais profundos, a modelização do processo de adsorção encerra em si outras motivações de carácter puramente teórico.

Definido por Flory [15], o modelo da *adsorção sequencial aleatória* (cujo acrónimo RSA deriva do inglês *Random Sequential Adsorption*) considera que as partículas são depositadas sobre um substrato inicialmente limpo, com uma distribuição uniforme em toda a sua área, e onde a adsorção só terá lugar se não houver sobreposição com outras partículas previamente adsorvidas, Fig. 1.3. Este tipo de interacção entre partículas designa-se por *interacção por exclusão de volume*, EV. É o tipo de interacção indicado para representar situações em que as forças repulsivas são superiores às atractivas e que ocorrem num alcance muito inferior à dimensão da própria partícula. As partículas modelizadas por interacção de EV denominam-se de rígidas. As partículas, uma vez adsorvidas, permanecem fixas, não difundindo nem desadsorvendo. Será assim quando a interacção entre as partículas e o substrato resultar em adsorções irreversíveis, dentro da escala temporal do estudo.

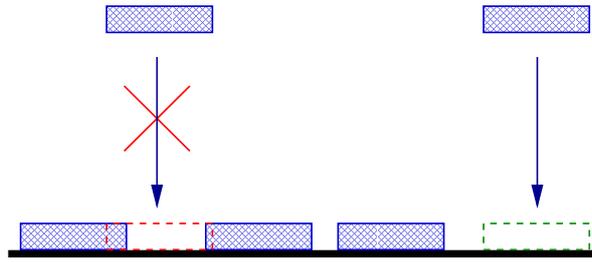


Figura 1.3: Modelo do processo de RSA.

Para uma melhor compreensão da aplicação do modelo de RSA, é primordial destringir duas formas de interação entre as partículas e o substrato. A primeira é quando as dimensões das partículas são similares aos locais de adsorção do substrato, como no modelo de Langmuir. Assim, o substrato aparece discretizado relativamente a estas. A adsorção das partículas ocorre como que ao longo de uma rede de lugares disponíveis. A segunda, quando as partículas são de maiores dimensões (macromoléculas ou colóides) que as dos substratos, o número de lugares sobre os quais uma partícula é adsorvida é muito grande, pelo que o substrato aparece como que um contínuo de locais de adsorção. Neste contexto, podemos adoptar uma perspectiva de adsorção no contínuo. No presente estudo, apenas consideramos a adsorção de partículas do último tipo, isto é, estamos interessados no estudo de objectos cujas dimensões lineares são muito superiores às dos átomos ou moléculas constituintes do substrato.

O processo de adsorção decorre enquanto houver áreas suficientemente grandes no substrato que ainda consigam acomodar uma partícula sem que haja sobreposição com outras partículas previamente adsorvidas. A adsorção termina quando a dimensão das áreas livres não permite a adsorção das partículas sem sobreposição. Nesta situação final, atinge-se uma cobertura do substrato que se considera limite, $\theta(\infty)$. Se a adsorção das partículas for irreversível, sem difusão destas, e o substrato for um contínuo de locais de adsorção, quando a adsorção terminar nem todo o substrato estará coberto ($\theta(\infty) \neq 1$), tal como é visível na Fig. 1.4. Na caracterização dos depósitos resultantes da adsorção, interessa descrever a morfologia destes. Propriedades como a cobertura limite e a função

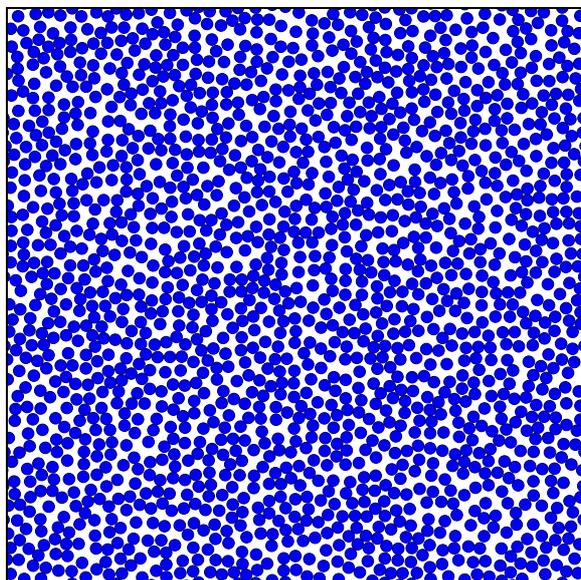


Figura 1.4: Configuração de um sistema no estado de cobertura limite com dimensão linear 100 vezes o diâmetro da partícula.

de distribuição radial de partículas são de particular interesse. A cinética do processo é descrita através da análise da evolução temporal destas propriedades.

As evidências experimentais que mostraram valores de coberturas limites diferentes das previstas pelo modelo de Langmuir (a reacção com polímeros [15] e a adsorção de macromoléculas numa superfície sólida [17, 18]), resultaram em valores diferentes de coberturas limite. De que particularidades resulta esta diferença? Se pensarmos num polímero como um substrato, constataremos que a adsorção das partículas será feita, em aproximação, ao longo de uma linha, ou seja, a uma dimensão. Esta observação contrasta com a adsorção numa superfície sólida, que terá que ser entendida como um processo a duas dimensões.

A descrição de processos de adsorção a uma dimensão já é bem conhecida. A adsorção de segmentos de recta de tamanho único, no contínuo, ao longo da recta real, tende para um valor limite da cobertura de 74,76% da superfície [20, 21, 22]. Refira-se que não existe contradição com o valor anteriormente apresentado de 80%: no modelo de RSA, as partículas interagem somente devido à exclusão de volume, mas obviamente espera-

se que outras interacções também estejam presentes num sistema real, como o grau de discretização dos lugares de adsorção e diferentes tipos de interacção entre partículas vizinhas [15, 23, 21]. No caso contínuo, único a ser analisado no presente estudo, a aproximação da cobertura ao valor limite revela uma dependência temporal em lei de potência [21].

$$\theta(\infty) - \theta(t) \sim t^{-1} \quad (1.4)$$

O mesmo processo a duas dimensões não tem sido passível de resolução analítica; a utilização de modelos computacionais para a compreensão do processo de adsorção a duas dimensões revela-se de acrescida importância. Uma das primeiras propostas (de Palasti) assumia que o processo de adsorção decorre sem correlação entre as diferentes direcções espaciais. Assim, a cobertura limite em sistemas a d dimensões corresponderia à potência d do valor da mesma a uma dimensão [16, 24, 25]. A ingenuidade da conjectura acabou por ser provada [26, 27] e a compreensão do processo por explicar.

A adsorção de esferas rígidas em substratos a duas dimensões, pelo modelo de RSA, tende para uma cobertura limite de $54.70690 \pm 0.00007\%$ [28], que difere do valor da compactação máxima possível $\pi/\sqrt{12} = 90,69\%$, em caso de esferas. Conjecturado por Feder [19] e demonstrado por Swendsen e Pomeau [29, 30], a aproximação da cobertura do sistema ao seu valor de limite evolui em lei de potência, isto é,

$$\theta(\infty) - \theta(t) \sim t^{-\frac{1}{d}}, \quad (1.5)$$

para sistemas com partículas esféricas sem dispersão de tamanhos, em que d representa o número de dimensões espaciais do sistema.

A cinética do sistema apenas apresenta este tipo de dependência unicamente próxima do estado limite, já que até a uma fracção de cobertura do substrato de 30% (cerca de 55% do valor desta no estado limite), o comportamento é bastante diferente [31].

Os mesmo autores [19, 29, 30] confirmaram que, no modelo de RSA, algumas partículas tenderiam a ficar em contacto. Deste modo, será esperado que a função de distribuição

Tabela 1.1: Valores de cobertura limite e dependência temporal da aproximação da cobertura ao seu valor de limite, para tempos assintóticos, em sistemas com diferentes partículas de tamanho único, onde e é uma medida da excentricidade das partículas.

Partículas	Cobertura de limite $\theta(\infty)$	Dependência temporal
Discos	$0,5470690 \pm 0,0000007$ [27]	$t^{-\frac{1}{2}}$ [29]
Quadrados alinhados	$0,562009 \pm 0,000004$ [28]	$\frac{\ln(t)}{t}$ [19]
Quadrados não alinhados	$0,530 \pm 0,001$ [32]	$t^{-\frac{1}{3}}$ [33]
Rectângulos não alinhados	$e=1,5$ $0,552 \pm 0,001$ [32] $e=2$ $0,548 \pm 0,001$ $e=5$ $0,510 \pm 0,005$	$t^{-\frac{1}{3}}$ [34]
Elipses não alinhadas	$e=1,5$ $0,580 \pm 0,001$ [32] $e=2$ $0,583 \pm 0,001$ $e=5$ $0,536 \pm 0,005$	$t^{-\frac{1}{3}}$ [35]

de pares, do sistema no estado limite, se caracterize por uma divergência logarítmica na singularidade de contacto.

Aspectos geométricos das partículas influenciam a morfologia das monocamadas dos filmes depositados, bem como a cinética da cobertura do sistema para tempos assintóticos. A Tab. 1.1 mostra como a forma e a liberdade de orientação das partículas, no caso de partículas anisotrópicas, alteram estas características nos sistemas.

Da análise das adsorção de partículas de tamanho único mas de formas anisotrópicas (no caso elipses com liberdade de orientação dos eixos), Talbot [35] sugere que o expoente da lei de potência da cinética da cobertura do sistema não depende apenas do seu número de dimensões espaciais. Esta ideia foi confirmada em sistemas de partículas com distribuição de tamanhos [36, 37, 38].

Tendo apresentado a motivação para o tema estudado nesta tese e os respectivos desenvolvimentos conseguidos pela comunidade científica, na próxima secção expomos quais os propósitos científicos e individuais que nos guiaram ao longo desta investigação.

1.3 Objectivos

O nosso principal objectivo, dentro do âmbito científico, foi descrever e compreender a formação de filmes finos em monocamada. Uma motivação recente é a utilização de substratos funcionalizados para permitir controlar as propriedades finais destes depósitos. Especificamente, interessou-nos estudar a influência da dispersão de tamanhos das partículas na estrutura dos filmes e na cinética do seu crescimento.

Esta investigação é o resultado da prossecução de alguns objectivos pessoais. Pretendíamos tomar contacto com esta área da investigação científica, em especial dos fenómenos fora de equilíbrio. Interessou-nos conhecer e dominar as técnicas de investigação associadas à computação simulacional, bem como compreender as capacidades e limitações desta área de investigação. Para tal, foi necessário atingir um objectivo fulcral: desenvolver competências de computação.

Capítulo 2

Breves considerações de Física Estatística

2.1 Introdução

No capítulo anterior, introduzimos o problema físico que nos propomos a estudar - o crescimento de filmes de nanopartículas. O estudo deste fenómeno implica a consideração da interacção entre muitas partículas. Nesta secção, faremos uma introdução a algumas abordagens da Física a problemas de muitos corpos. Serão apresentadas as potencialidades e limitações das abordagens da Mecânica Clássica, da Termodinâmica e da Física Estatística a este tipo de sistemas. Deste modo, pretende-se evidenciar a Física Estatística como adequada para abordar o problema estudado na presente tese.

Os sistemas macroscópicos exibem propriedades que não são explicadas pela simples soma das contribuições individuais dos seus constituintes [39, 40]. O Universo, a sociedade, a linguagem e o corpo humano são alguns exemplos de tais sistemas. Algumas das propriedades emergem de efeitos cooperativos que não seriam expectáveis dos comportamentos individuais dos elementos constituintes dos sistemas. Encontramos exemplos destas propriedades na matéria condensada, como a tensão superficial, a formação de padrões e a magnetização espontânea. Estudando as interacções entre muitas partículas,

podemos relacionar os comportamentos macroscópicos ditos emergentes com os correspondentes comportamentos microscópicos. Torna-se importante a descrição microscópica dos sistemas.

Um sistema físico de partículas (e o correspondente detalhe microscópico) pode ser descrito pelas leis da Mecânica (Clássica e Quântica), que fornecem as ferramentas para prever o comportamento das partículas e, conseqüentemente, as diferentes configurações. A cada diferente configuração microscópica do sistema corresponde um microestado. A caracterização de cada microestado exige a descrição completa dos parâmetros microscópicos. Por exemplo, o microestado dum sistema clássico com n partículas materiais, num espaço a três dimensões, pode ser completamente descrito com a definição de $6n$ coordenadas, $3n$ de posição, q , e $3n$ de momento, p .

A Mecânica Clássica propõe resolver problemas que envolvam um reduzido número de partículas. Através da análise determinística, prevêem-se comportamentos que possam ser descritos através de equações diferenciais. No entanto, os sistemas experimentais envolvem um número muito elevado de partículas, da ordem de 10^{23} . O número de graus de liberdade de tais sistemas é tão elevado que o seu tratamento determinístico revela-se intratável e até desnecessário para a descrição de grande parte das propriedades de interesse.

A Termodinâmica é capaz de explicar o comportamento da matéria do ponto de vista macroscópico, estabelecendo relações simples entre variáveis de estado que dependem dum grande conjunto de partículas [41]. As variáveis de estado são independentes do caminho percorrido até esse estado, pelo que não contemplam a história do sistema [41]. Dentro destas, podemos distinguir as intensivas e as extensivas. As variáveis intensivas caracterizam-se por não dependerem do número de partículas. Como exemplo podemos indicar a pressão, a magnetização média, e a cobertura. As variáveis extensivas são propriedades que caracterizam macroestados e que, como são referentes a um conjunto de partículas, dependem do número destas. Por exemplo, o volume, a magnetização total e a entropia. Se os macroestados são caracterizados pelas variáveis de estado, a cada um irá

corresponder um conjunto de diferentes configurações microscópicas que são compatíveis com determinados valores dessas variáveis. Podemos pensar em quantas configurações microscópicas diferentes são compatíveis com o mesmo valor de volume do sistema.

Uma das limitações da Termodinâmica é não estabelecer relações entre as variáveis de estado, bem como dos macroestados, e os correspondentes estados microscópicos do sistema. Por conseguinte, não se identificam os processos microscópicos que caracterizam e dominam o comportamento macroscópico do sistema.

A Física Estatística propõe-se resolver problemas em sistemas com um elevado número de partículas, analisando as propriedades macroscópicas através do estudo das propriedades microscópicas [42]. Deste modo, será possível estabelecer a relação entre diferentes configurações microscópicas e o correspondente macroestado, caracterizado por um conjunto de determinados valores das variáveis de estado.

O estudo de qualquer sistema real é demasiado complexo. Para a sua compreensão, desenvolvem-se modelos fenomenológicos, onde apenas se consideram alguns processos para descrever o comportamento do sistema. A escolha dos mais relevantes torna-se o maior desafio. Em Física Estatística, desenvolvem-se modelos que simplificam a dinâmica de tais processos e/ou o número de processos, reduzindo-os aos considerados fundamentais, e que possam assumir uma descrição probabilística. Por exemplo, para estudarmos as propriedades magnéticas dum cristal iónico isolado, podemos seguir a descrição do modelo de *Ising*. Neste, consideram-se os iões distribuídos numa rede cristalina rígida, ignorando os detalhes das vibrações térmicas, e apenas considerando os seus efeitos na definição dos valores de *spin* dos iões. O modelo assume uma descrição probabilística do processo que conduz à definição do *spin* de cada ião. Apesar desta redução de graus de liberdade, um cristal com n iões e cujos momentos magnéticos apenas assumam dois valores, possui 2^n microestados possíveis - o que se traduz num número exponencialmente elevado para sistemas macroscópicos.

A notabilidade da Física Estatística está precisamente na formulação de conceitos simples e numa aparente inocência, com uma capacidade de produzir resultados com uma

generalidade e poder de previsão impressionantes [43]. Quando se propõe uma análise probabilística aos graus de liberdade dos modelos desenvolvidos, as variáveis que destes dependem devem ser consideradas como variáveis estocásticas.

Consideramos que a Física Estatística é uma abordagem eficaz e suficientemente detalhada para o estudo de sistemas com muitas partículas. Esta é a razão que nos leva à sua utilização na abordagem ao problema físico do presente estudo. Ao longo deste capítulo, iremos descrever algumas questões de Física Estatística. De entre estas, encontram-se noções sobre variáveis e processos estocásticos, considerações probabilísticas sobre sistemas em condições de equilíbrio e fora de equilíbrio, bem como da equação que descreve a dinâmica de sistemas aproximados por processos estocásticos, a equação mestra. Na parte final do capítulo, aplicaremos estas considerações no estudo do processo de adsorção de partículas coloidais. Todas estas considerações servem para fundamentar o estudo apresentado nos Cap. 4 e 5.

2.2 Variáveis e Processos estocásticos

2.2.1 Variáveis

A relevância da presente secção decorre da abordagem que a Física Estatística propõe ao tratamento para os graus de liberdade dum grande conjunto de partículas, que se baseia em conceitos probabilísticos.

Começemos por explicar o conceito de variável aleatória ou estocástica. Ao longo deste estudo, os dois conceitos são intermutáveis. O mesmo não se estende aos termos aleatoriedade e probabilidade, de modo que consideramos pertinente uma clara distinção destes. Por aleatoriedade entendemos o desconhecimento do próximo resultado de um acontecimento, e por probabilidade entendemos a frequência com que ocorre um dos possíveis resultados duma variável aleatória.

É habitual associar à ideia de aleatório a expressão *foi à sorte*. É também recorrente a sua utilização para descrever a natureza de acontecimentos do nosso quotidiano cujos

resultados não conseguimos antecipar. Esta será também a definição de variável aleatória, os resultados de um acontecimento que não se é capaz de determinar. No entanto, de entre os possíveis resultados da variável estocástica, é possível definir a probabilidade destes ocorrerem. São exemplos de resultados de variáveis aleatórias obter-se “caras” num lançamento de uma moeda, o resultado da roleta de casino e a chave dum sorteio do Euromilhões. Cada um dos exemplos anteriores possui um conjunto de resultados possíveis que é bem conhecido. A natureza estocástica revela-se, em quaisquer dos exemplos, devido ao facto de resultado seguinte não ser, *a priori*, determinável. A única informação que podemos conhecer duma variável estocástica é a probabilidade dum determinado resultado ocorrer.

Para ilustrar o significado da probabilidade de ocorrência dum resultado de uma variável aleatória recorreremos, como exemplo, ao jogo da roleta. Fizemos esta opção por nos permitir analisar mais do que uma variável estocástica no mesmo sistema, e também por ter sido um dos motivos que levou à determinação do nome do método computacional utilizado no presente estudo, Monte Carlo, um local famoso pelos seus casinos e pelo jogo da roleta. O jogo da roleta permite considerar diferentes variáveis aleatórias, como por exemplo, a cor e o número. Não somos capazes de determinar o próximo resultado de qualquer uma destas variáveis, mas podemos saber qual a probabilidade de cada resultado. É desta consideração que resulta a classificação da roleta como um jogo de *sorte*. Uma das abordagens para se obter a probabilidade de cada resultado é saber quantas configurações são possíveis e quantas são favoráveis ao resultado pretendido. A probabilidade de se obter um determinado número é dada pela razão $P(x) = 1/37$. Tal acontece porque existem 37 resultados possíveis, que correspondem ao conjunto total da amostragem $\{0, 1, \dots, 36\}$, e apenas um corresponde ao resultado que pretendemos obter. Neste exemplo, estamos a considerar que todos os números são igualmente acessíveis, ou seja, a roleta não está viciada.

Se considerarmos outras propriedades do sistema roleta como a cor, a probabilidade de o resultado ser vermelho ou preto é $P(x) = 18/37$. Tal resulta de existirem 18 resultados

que correspondem à mesma cor. Para os menos familiarizados com a roleta, recordamos que o número zero é verde e os restantes são metade de cada cor (preto ou vermelho).

O conhecimento da probabilidade de cada resultado é importante quando se pretende estimar a média dos resultados duma variável estocástica. Quando se desconhecem todos os resultados possíveis ou favoráveis do sistema em estudo, outra abordagem permite-nos estimar a probabilidade de cada um deles. A técnica consiste em realizar a amostragem do sistema. Para tal, realizamos um número suficiente de acontecimentos e estimamos essa probabilidade, $P(x)$,

$$P(x) = \frac{N_0}{N_{ts}} \quad , \quad (2.1)$$

onde N_0 representa o número de eventos que ocorreram com o resultado x , e N_{ts} o número total de eventos simulados. Para que a estimativa de tal probabilidade se aproxime à razão entre as configurações favoráveis sobre as possíveis, temos que realizar um número suficientemente grande de acontecimentos. Só atingiremos o valor exacto da probabilidade se $N_{ts} \rightarrow \infty$. Para uma amostragem de acontecimentos finita, o resultado apresenta flutuações em torno do valor médio.

De facto, a roleta não é um sistema verdadeiramente aleatório; apenas o facto de desconhecermos exactamente (ou não conseguirmos controlar) as condições iniciais como a velocidade da roleta, a posição da bola relativamente à roleta e a velocidade inicial da bola, leva-nos a optar por uma descrição probabilística do sistema.

2.2.2 Processos

Tipicamente, em Física Estatística as diferentes configurações microscópicas não são obtidas através do tratamento determinístico sobre os graus de liberdade das partículas que compõem os sistemas. A descrição dos processos que permitem conhecer as diferentes propriedades dos sistemas é probabilística.

Para exemplificar a validade do ponto anterior, consideremos alguém que usa o lan-

çamento numa moeda para determinar se a próxima refeição é de carne ou peixe. Este exemplo não é tão despropositado como aparenta, visto que já foi utilizado como decisório de impasses bem mais importantes quando, por exemplo, no campeonato europeu de futebol de 1968 decidiu a equipa vencedora dum dos encontros. Para estudar a distribuição de refeições ao longo do tempo, é necessário analisar as configurações que o lançamento vai gerar. Este problema pode ser resolvido aplicando as equações de movimento de Newton (determinísticas) [44].

Para determinar a configuração resultante do lançamento da moeda e, portanto, determinar qual o prato da próxima refeição, poderíamos controlar certas condições, como a configuração e a velocidade inicial do lançamento, a massa da moeda, qual o momento angular adquirido, qual a diferença de altura entre o ponto de lançamento e onde é apanhada. Um quantas aproximações são requeridas, tais como, a moeda comportar-se como um corpo rígido, com forma de disco e distribuição uniforme de massa. Neste exemplo, estamos a desprezar a existência de ar, cuja resistência afectaria a trajectória da moeda. Optámos pela situação de apanhar a moeda em vez de a deixar cair, para evitar que a descrição do sistema seja feita com mais umas quantas aproximações. Este exemplo serve também para reforçar outra vez a ideia de que qualquer sistema real é demasiado complexo e que, para ser estudado, têm que ser feitas aproximações. Todavia, não há nada que inviabilize a aproximação de que a moeda gera cada uma das configurações com a probabilidade de 50%.

A descrição probabilística simplifica enormemente a abordagem aos problemas, dado que reduz os graus de liberdade efectivos do sistema. Sabemos que ao longo da sua vida, metade das refeições serão de peixe. Neste exemplo, as refeições são definidas através dum processo, o lançamento da moeda. Apesar de poder ser tratado de forma determinística, o processo pode ser aproximado por uma descrição probabilística, através do comportamento numa variável estocástica - o resultado do lançamento da moeda. Fica simplificado o estudo das refeições ao longo do tempo que durar esta *experiência*. Os processos que descrevam certas propriedades dos sistemas físicos, através do comportamento de uma

variável estocástica, denominam-se processos estocásticos.

Alguns fenómenos físicos podem ser aproximados por processos estocásticos. São exemplos destes fenómenos aqueles cuja dependência temporal é demasiado complexa e cujo detalhe do seu tratamento foi reduzido, quer pela dificuldade de se determinarem ou ainda de se observarem directamente. Todavia, têm que ser processos que se possam relacionar com os resultados duma variável estocástica, cuja distribuição de probabilidades seja previsível ou ainda que possa ser obtida a partir da variação de parâmetros observáveis.

Dada a abrangência da definição apresentada, vamos aclará-la exemplificando. Como exemplos desses fenómenos, consideremos o movimento Browniano. Este diz respeito à difusão duma partícula imersa num líquido. Considera-se a dimensão linear da partícula muito superior às das partículas do meio onde se encontra, por exemplo um grão de pólen. O movimento da partícula vai depender da velocidade e dos choques com as partículas do meio. Os efeitos conjuntos destes choques vão condicionar o movimento da partícula ao longo do tempo. Para se conseguir prever a trajectória da partícula Browniana, seria necessário precisar as posições e as velocidades de todas as partículas do meio, e determinar qual o efeito dos choques na direcção seguinte do movimento. Esta é uma tarefa intratável.

Podemos simplificar o estudo da difusão da partícula Browniana através de um tratamento probabilístico. Após estar em equilíbrio com o meio, o movimento da partícula no plano horizontal tem igual probabilidade de continuar em qualquer uma das direcções possíveis, Fig. 2.1. A mesma descrição quanto ao movimento no plano vertical depende da densidade da partícula e do líquido. A difusão da partícula Browniana pode ser tratada como um processo estocástico, onde a direcção seguinte pode ser tratada como uma variável estocástica com igual probabilidade entre todas as possíveis e sem correlação com a direcção do movimento anterior. Não só o movimento da partícula se torna mais simples de ser estudado, como também certas propriedades que dele dependam (a título de exemplo, a evolução temporal da distância média ao ponto de partida).

Outro exemplo de fenómenos que podem ser descritos como processos estocásticos são as reacções químicas. Para que uma reacção química ocorra, as espécies envolvidas têm de

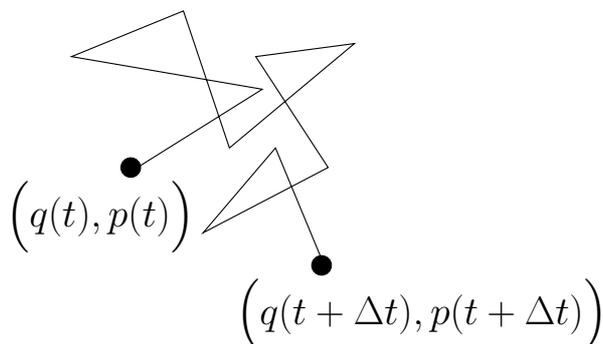


Figura 2.1: Exemplo da trajetória de uma partícula Browniana.

colidir com suficiente energia para superar a energia de activação da transformação. Para conhecermos a posição das partículas, podemos considerar o movimento das partículas como um processo estocástico, tal como explicámos anteriormente. No entanto, perderíamos o detalhe da velocidade das partículas e, como tal, deixaríamos de saber se a energia é suficiente para activar o processo. Esta dificuldade pode ser suprimida se soubermos a distribuição de probabilidades das velocidades das partículas. Assim, podemos associar uma taxa de ocorrência da reacção sempre que duas partículas colidam. Com estas aproximações, simplifica-se o estudo de qualquer propriedade do sistema que dependa da evolução da reacção.

A Física Estatística distingue-se pela estonteante variedade de modelos, com diferentes processos estocásticos que requerem o seu próprio conjunto de regras [45], sendo que estas não se reduzem a um conjunto de leis elementares. Os modelos de sistemas físicos desenvolvidos que assentam em processos estocásticos permitem mapear propriedades dos sistemas que dependem dos resultados de variáveis estocásticas [46]. É através destes que vamos obter uma descrição das diferentes configurações do sistema, os seus diferentes microestados. A amostragem dos microestados caracteriza-se por uma trajectória estocástica descrita dentro do volume do espaço de fase (Ω), $s_1 \rightarrow s_2 \rightarrow \dots \rightarrow s_{N_t}$, Fig. 2.2, em que s representa um ponto do espaço de fase e o índice representa o número na sequência das medições, num total de N_t pontos explorados. Como tínhamos indicado na secção anterior, a completa descrição de cada microestado exige a caracterização de todos os

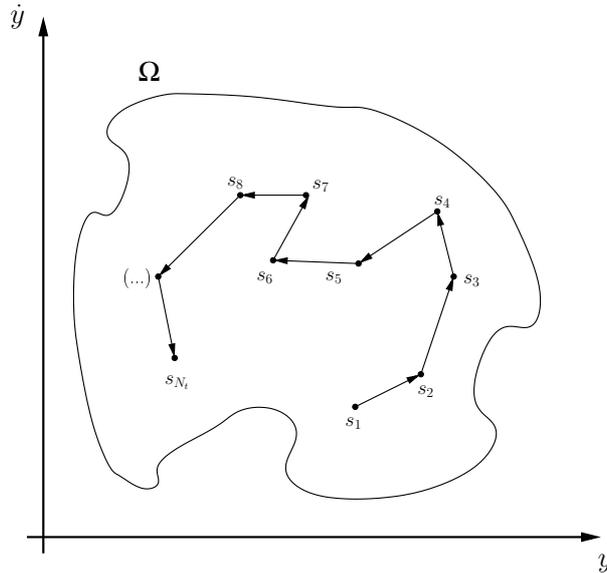


Figura 2.2: Espaço de fase bidimensional com uma trajetória estocástica.

graus de liberdade do sistema. Para o sistema clássico de n partículas, com $3n$ graus de liberdade, cada ponto s é definido por um conjunto de valores $\{q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_n, p_n\}$, em que cada coordenada de posição (e de momento) representa um conjunto de três coordenadas. Para o exemplo do cristal iónico com n graus de liberdade, cada ponto s representa um conjunto de valores de *spins* $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n\}$. Com a amostragem do modelo, obtemos o *ensemble* estatístico dos microestados, $\{s_1, s_2, \dots, s_{N_t}\}$, juntamente com a completa descrição microscópica.

As propriedades observáveis de um sistema podem ser estimadas com base em conceitos estatísticos simples. As estimativas das propriedades podem ser temporais ou de *ensemble*. Na média temporal, considera-se o mesmo sistema avaliado em momentos diferentes. Na média de *ensemble*, considera-se a média em diferentes configurações do sistema que obedecem à condição de pertencer ao *ensemble*. Para o caso particular de sistemas num estado estacionário, as suas propriedades macroscópicas não variam com o tempo. Nesse caso, a média temporal é igual à média de *ensemble*.

Na próxima secção, apresentamos a equação mestra que descreve a transição do sistema

entre diferentes configurações.

2.2.3 Equação Mestra

O desenvolvimento de modelos estocásticos (os que são descritos através de processos estocásticos) implica a ausência de determinismo na evolução do sistema. Sabemos que deverá evoluir de acordo com uma probabilidade relacionada com cada processo. Consideremos um sistema que a dado momento se encontra no estado que denominaremos s_i . A evolução do sistema conduzi-lo-á para outro estado que denominaremos s_j . Dizemos que o sistema evoluiu, $s_i \rightarrow s_j$. Neste momento, há uma indeterminação que se torna muito importante esclarecer. De entre todos os estados acessíveis ao sistema, s_j , com que probabilidade o sistema evoluirá para cada um deles? Para exemplificar este ponto, recordemos o sistema compostos por n spins, $\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n\}$, em que cada spin pode assumir dois valores, ± 1 . Num dado momento, o microestado s_i é caracterizado por cada spin ter assumido o valor $+1$. Na evolução para o estado s_j , não será igualmente provável que este novo estado possa ser descrito por todos os spins terem assumido o valor simétrico (-1), face a um estado onde apenas um dos spins inverteu o sinal.

A equação mestra faz uma descrição da evolução da probabilidade de ocorrência de transições dos sistemas entre diferentes estados ao longo do tempo. Permite estabelecer taxas de transição entre diferentes estados do sistema governado por processos estocásticos. Desta forma, podemos prever a evolução do sistema ao longo de uma trajectória estocástica de amostragem.

As configurações amostradas podem ser sequencializadas da seguinte maneira s_1, s_2, \dots, s_{N_t} . Vamos considerar $P_i(t)$ como a probabilidade de se encontrar o sistema no estado microscópico s_i num dado momento, t . Podemos conceber toda a sequência de amostragem como uma cadeia de Markov. Numa cadeia de Markov, a passagem para o estado seguinte só depende da configuração do sistema que o precede. A equação mestra é uma equação do balanço temporal da probabilidade de ocorrência dos microestados dos sistemas. Para explicarmos este balanço, comecemos por considerar um conjunto de N_t sistemas idênticos.

P_i representa a probabilidade de um desses sistemas do conjunto considerado se encontrar no microestado s_i . Ao longo do tempo, P_i tende a aumentar devido aos sistemas que se encontram noutros microestados (s_j), tal como definido anteriormente, e que transitam para o estado s_i ; tende a diminuir devido aos sistemas que se encontram no estado s_i e transitam para outros estados (s_j). A equação mestra, que indica a variação temporal da probabilidade P_i , é então dada por,

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} W_{j \rightarrow i} P_j(t) - \sum_{j \neq i} W_{i \rightarrow j} P_i(t) \quad . \quad (2.2)$$

A equação mestra pode ser determinística mas, devido ao elevado número de graus de liberdade presente na maioria dos sistemas físicos, tal revela-se difícil.

Tal como antecipado na secção anterior, um dos objectivos da Física Estatística é estimar a média dos resultados de variáveis estocásticas que representam uma medida das propriedades macroscópicas de sistemas, tendo em consideração as propriedades microscópicas dos mesmos. A estimativa duma observável, \mathcal{O} , é definida, no conjunto de estados possíveis do espaço de fase, Ω , considerando o valor que assume em cada um desses estados e a probabilidade, p_s , de ocorrência de cada um deles,

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\int_{\Omega} \mathcal{O}(s) p_s ds}{\int_{\Omega} p_s ds} \quad . \quad (2.3)$$

O denominador da eq. 2.3 faz a soma sobre todos os estados; é conhecido como a função de partição do sistema. Em sistemas com um elevado número de graus de liberdade, a integral torna-se difícil de avaliar. A amostragem estatística pretende aproximar a integral à seguinte soma,

$$\langle \mathcal{O} \rangle \approx \frac{\sum_{s=1}^{N_t} \mathcal{O}(s) p_s}{\sum_{s=1}^{N_t} p_s} \quad , \quad (2.4)$$

em que N_t representa o número de estados amostrados. A aproximação é válida, considerando que N_t seja suficientemente grande, ou então que se tenham explorado os estados com peso mais significativo na estimativa, isto é, os que têm maior probabilidade de

ocorrerem. O processo de estimar variáveis torna-se, em teoria, muito simples. Para tal, “bastaria” conhecer todos os valores que pode tomar o observável, $\mathcal{O}(s)$, e a probabilidade desse estado ocorrer, p_s . Se definirmos P_s pela fracção de estados favoráveis, $P_s = p_s / \sum_s p_s$, a soma destes valores fica normalizada, $\sum_s P_s = 1$. A estimativa é agora definida por

$$\langle \mathcal{O} \rangle \approx \sum_{s=1}^{N_t} \mathcal{O}(s) P_s . \quad (2.5)$$

Sempre que P_s seja constante, a estimativa simplifica-se, vindo

$$\langle \mathcal{O} \rangle \approx \frac{\sum_{s=1}^{N_t} \mathcal{O}(s)}{N_t} . \quad (2.6)$$

Em teoria, poderíamos aplicar esta estimativa das observáveis a sistemas com muitos graus de liberdade. Para estimarmos parâmetros macroscópicos, é apenas necessário determinar o seu valor, a partir da descrição microscópica, e conhecer a probabilidade de ocorrer o microestado. O termo “apenas” refere-se ao número de tarefas associadas e não à facilidade de cada tarefa. Quanto à primeira tarefa, para conhecer $\mathcal{O}(s)$ é necessário escrever as equações que permitam conhecer o valor desses parâmetros a partir das contribuições microscópicas. No que respeita à segunda tarefa, conhecer $p(s)$, a dificuldade encontra-se em conseguir determinar *a priori* a sua distribuição. Esta é apenas conhecida para sistemas em determinadas condições. Na próxima secção veremos em que condições será possível esta tarefa.

2.3 Sistemas em condições de equilíbrio e fora de equilíbrio

Na sequência do desafio proposto no final da secção anterior, apresentamos considerações gerais sobre a distribuição de probabilidades dos estados dos sistemas físicos em condições de equilíbrio e fora deste. Iniciamos pelos sistemas em equilíbrio, dado que o

conhecimento teórico do comportamento destes está mais desenvolvido.

Vamos considerar dois tipos de sistemas em condições de equilíbrio termodinâmico, os sistemas isolados e os fechados. Sistemas isolados são definidos por não poderem trocar energia ou matéria com o exterior (a energia do sistema mantém-se constante). Sistemas fechados não podem trocar matéria com o exterior e encontram-se em contacto com um reservatório de calor (dimensões muito superiores às do sistema), fazendo com que a temperatura se mantenha constante devido à troca de energia.

O postulado fundamental da Física Estatística diz-nos que num sistema em equilíbrio com energia constante, todos os microestados possíveis são igualmente prováveis. Este conjunto de microestados designa-se por conjunto microcanónico. A estimativa das observáveis é obtida pela equação,

$$\langle \mathcal{O} \rangle_T \approx \frac{1}{N_t} \sum_{s=1}^{N_t} \mathcal{O}(s) . \quad (2.7)$$

A aproximação é válida quando N_t se aproxima do número total de estados acessíveis ao sistema.

A descrição da evolução dos sistemas isolados pelos diferentes microestados pode ser obtida através da equação mestra. Os sistemas em equilíbrio caracterizam-se por as suas propriedades macroscópicas não variarem ao longo do tempo. Nessa situação, a variação temporal da probabilidade da presença do sistema em qualquer um dos seus estados tem de ser nula,

$$\frac{dP_s}{dt} = 0 . \quad (2.8)$$

Uma das possíveis soluções da equação mestra é,

$$P_i W_{j \rightarrow i} = P_j W_{i \rightarrow j} , \quad (2.9)$$

conhecida como condição do balanço detalhado. O balanço detalhado é válido para inúmeros sistemas físicos que estejam em equilíbrio, ou que evoluam para estados estacio-

nários [41]. Da sua aplicação garantimos que as transições entre os diferentes estados acessíveis ao sistema resultem na desejada distribuição de P_i nos estados estacionários. Para o caso particular de sistemas microcanônicos, $P_i = P_j$, da eq. 2.9 constatamos que,

$$W_{j \rightarrow i} = W_{i \rightarrow j} . \quad (2.10)$$

Assim, é permitido aos sistemas isolados que evoluam entre todos os estados acessíveis com igual probabilidade.

Em sistemas fechados, a temperatura mantém-se constante (a energia não), as configurações obtidas pertencem ao conjunto canônico. Os estados possíveis não têm todos a mesma probabilidade. Consideremos a função de partição de um sistema canônico (descrição da probabilidade de ocorrência de todos os microestados),

$$Z = \sum_s e^{-\frac{E_s}{k_B T}} , \quad (2.11)$$

em que E_s é a energia do estado s , T é a temperatura e k_B é a constante de Boltzmann. A probabilidade do sistema se encontrar no estado s é,

$$P_s = \frac{e^{-\frac{E_s}{k_B T}}}{Z} . \quad (2.12)$$

Para sistemas canônicos, o valor de uma observável a uma dada temperatura é dada pela equação,

$$\langle \mathcal{O} \rangle_T = \frac{\sum_s \mathcal{O}(s) e^{-\frac{E_s}{k_B T}}}{Z} . \quad (2.13)$$

Para estes sistemas, podemos simplificar a sua estimativa. Vamos considerar que geramos as configurações do sistema de acordo com uma preferência dada pela probabilidade, P_{eq} . Agora, a estimativa será dada pela equação,

$$\langle \mathcal{O} \rangle_T \approx \frac{\sum_{s=1}^{N_t} \mathcal{O}(s) e^{-E_s/k_B T} / P_{eq}}{\sum_{s=1}^{N_t} e^{-E_s/k_B T} / P_{eq}} . \quad (2.14)$$

Finalmente, se gerarmos cada estado do sistema seguindo a distribuição de Boltzmann, eq. 2.12, a estimativa volta a ser dada pela eq. 2.7.

A evolução de sistemas fechados não ocorre com igual probabilidade entre os diferentes estados. Em equilíbrio, obedecem ao balanço detalhado, eq. 2.9, e a distribuição de probabilidade de cada estado segue a distribuição de Boltzmann. À luz destas duas suposições, definimos a probabilidade de transição entre dois estados como sendo,

$$\frac{W_{i \rightarrow j}}{W_{j \rightarrow i}} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right). \quad (2.15)$$

Isto significa que a probabilidade de transição entre dois estados depende apenas da diferença de energia entre ambos.

As considerações até aqui apresentadas apenas se aplicam a sistemas em condições de equilíbrio. Na Natureza, os sistemas em condições de equilíbrio são mais uma exceção do que uma regra [47]. A própria vida é um exemplo de sistema fora de equilíbrio. Neste momento, é importante clarificar alguns termos. Seguimos a terminologia definida em [48].

Os exemplos mais simples de sistemas em condições fora de equilíbrio são sistemas de equilíbrio que, por acção de forças externas ou por condições iniciais, encontram-se momentaneamente deslocados do equilíbrio. Se for permitido que o sistema relaxe, isto é, que evolua no sentido de atingir o equilíbrio termodinâmico, ao fim de um determinado tempo o sistema encontrar-se-á novamente em equilíbrio. Este tempo é designado de tempo de relaxação.

Existem outros sistemas que se encontram fora de equilíbrio porque não conseguem aceder a um estado estacionário de equilíbrio. Este tipo de sistemas denominam-se de não equilíbrio. Estes não atingem o equilíbrio termodinâmico porque não é permitido tempo suficiente de relaxação, já que são constantemente desviados desse equilíbrio por uma acção externa - por exemplo, um sistema em contacto com dois banhos térmicos a diferentes temperaturas, reacções catalíticas, crescimento de superfícies e muitos outros que envolvam fluxo de energia e partículas pelo sistema.

A dinâmica de sistemas em condições de não equilíbrio pode ser descrita pela equação

mestra ou induzida pela acção dos processos estocástico do modelo [48]. Gerando várias trajectórias estocásticas dentro do espaço de fase, podemos compreender a dinâmica do processo estocástico que contribui para a variação temporal do valor das observáveis. Se as diferentes trajectórias forem estatisticamente independentes, a estimativa temporal da observável será definida pela equação,

$$\langle \mathcal{O}(t) \rangle \approx \frac{1}{N_t} \sum_{s=1}^{N_t} \mathcal{O}(s, t) , \quad (2.16)$$

quando N_t se aproxima do número de estados acessíveis ao sistema. Para cada tempo t , os N_t estados amostrados de entre os acessíveis nesse tempo correspondem ao número total de trajectórias estocásticas do sistema no espaço de fase.

Alguns modelos de sistemas de não equilíbrio apresentam solução analítica [47]. No entanto, esta área de trabalho está ainda pouco amadurecida, pelo menos atendendo à sua capacidade de desenvolver considerações gerais que descrevam estes sistemas. De igual forma, estes últimos envolvem um elevado número de graus de liberdade, pelo que a aproximação estatística é uma excelente ferramenta para o estudo dos fenómenos que governam sistemas em condições de não equilíbrio. Como exemplo desses sistemas, estão os que conduzem ao crescimento de superfícies por deposição ou agregação de partículas [49]. Na próxima secção, abordamos a questão da adsorção irreversível como um fenómeno de não equilíbrio que conduz ao crescimento de filmes, bem como o seu enquadramento na Física Estatística.

2.4 A adsorção numa perspectiva estatística

A Física Estatística é a ferramenta adequada para se aproximar o processo de adsorção reduzindo os graus de liberdade. A resolução determinística da trajectória das partículas até ao substrato é pouco relevante. Mesmo que a tratássemos deterministicamente, que conclusões poderíamos tirar quanto à dinâmica da adsorção? Somente que sistemas com o mesmo número de partículas, inicialmente nas mesmas posições e exactamente com as

mesmas velocidades iniciais, teriam a mesma dinâmica. Essa conclusão carece de interesse. Teríamos que amostrar diferentes sistemas, pois as distribuições das posições e das velocidades iniciais de cada partícula são impossíveis de determinar e/ou de controlar. Portanto, é necessário obter uma distribuição de possíveis posições e velocidades iniciais - torna-se obrigatório uma amostragem estatística. Mais, é esperado que pequenas alterações nas condições iniciais conduzam a grandes diferenças ao longo do tempo. O tratamento determinístico das trajectórias será inútil, podendo ser substituído por uma aproximação.

O modelo de RSA, descrito na Sec.1.2, é adequado para descrever a formação de filmes em monocamada através da adsorção irreversível de partículas coloidais. Neste, considera-se uma distribuição uniforme de tentativas de adsorção sobre toda a área do substrato por unidade de tempo. A adsorção de partículas numa superfície de forma irreversível, vai corresponder a sistemas de não equilíbrio. Este modelo corresponde a uma simplificação do processo de adsorção através de uma descrição probabilística. Consideremos um substrato sólido e regular, imerso numa suspensão coloidal. Se as interacções entre as partículas da suspensão e as do substrato forem atractivas, vai haver adsorção sobre o substrato. Esta descrição simples do processo de adsorção é a súmula dum conjunto de vários processos elementares: a difusão das partículas até ao substrato (como resultado das interacções entre as partículas depositantes e as partículas da solução); as interacções entre as partículas que tentam adsorção e as do substrato; e as interacções entre as partículas já adsorvidas e as que tentam adsorção.

A descrição do processo de adsorção pelo modelo de RSA pode parecer pouco realista, já que os pontos de adsorção (ou de tentativa de adsorção) são uniformemente considerados ao longo de todo o substrato. Uma aproximação mais realista seria considerar sempre que uma partícula colida com outra já adsorvida no substrato, tenha uma maior probabilidade de vir a ser adsorvida (ou de o tentar) numa vizinhança desta última. Esta aproximação é mais razoável do que considerar, após a colisão da partícula, que esta volta sempre para a suspensão durante tempo suficiente para que perca a memória do processo

falhado. Para concretizar a aproximação mais realista, poderíamos optar por uma descrição da difusão das partículas até ao substrato como um movimento Browniano. Esta consideração leva a configurações finais, com valores de coberturas e estruturas, que são indistinguíveis daquelas que são obtidas por RSA [50, 51, 52], mesmo incluindo efeitos hidrodinâmicos [53], pelo menos dentro dos limites das medições experimentais [54]. Apesar da complexidade do processo de adsorção, o modelo RSA é adequado para a representação do processo para partículas coloidais.

O processo de adsorção pelo modelo de RSA leva a uma configuração limite onde mais nenhuma partícula pode ser adsorvida sem que haja exclusão de volume. De entre todas as configurações possíveis, só existe uma que resulta na maior compactação possível das partículas, levando ao maior número de partículas adsorvidas. Nesta situação, todas as partículas adsorvidas estão em “contacto” com seis partículas vizinhas. À medida que consideramos valores inferiores da fracção do substrato que está coberto, existe um maior número de configurações que satisfazem esses valores de cobertura. De entre todos os possíveis valores da observável cobertura, compatíveis com a condição de configuração limite, espera-se que os sistemas atinjam um valor de cobertura característico, $\theta(\infty)$, pelo facto lhe corresponder um maior número de microestados associados com esse valor.

A adsorção no modelo de RSA (sem desadsorção e sem difusão no substrato) pode ser descrita como um processo de memória total da sua história. A evolução do sistema pela adsorção de mais uma partícula depende da sua configuração anterior, a qual depende da configuração que a precedeu e assim sucessivamente. A configuração final obtida pela deposição de partículas é, conseqüentemente, o resultado do historial do sistema desde a deposição da primeira partícula. Em contrapartida, os sistemas onde a adsorção é reversível apresentam um tempo de correlação finito. Esta divergência irá levar a uma diferença substancial na distribuição das partículas sobre substrato entre os dois sistemas, mesmo que o sistema em equilíbrio apresente uma mesma densidade de partículas por unidade de volume. Existe uma única função de distribuição radial das distâncias entre as partículas que caracteriza o conjunto de configurações mais prováveis no processo de

RSA, e é distinta da do sistema em equilíbrio termodinâmico [22].

Ao longo desta perspectiva estatística da adsorção, procurámos fundamentar a descrição probabilística do processo de adsorção no modelo utilizado neste estudo (RSA). Estabelecemos algumas relações entre os estados microscópicos e os macroscópicos, e distinguimos algumas consequências da adsorção em condições de equilíbrio e fora de equilíbrio. No próximo capítulo, abordaremos o método de Monte Carlo, que nos permite gerar amostragens dos modelos desenvolvidos em Física Estatística.

Capítulo 3

Método de Monte Carlo

3.1 Introdução

No capítulo precedente, apresentámos algumas considerações sobre a Física Estatística e a sua aplicação no estudo de sistemas com muitas partículas. Neste capítulo, apresentamos o método computacional de Monte Carlo, devido à sua importância nesta tese e na Física Estatística.

O método de Monte Carlo caracteriza-se por obter estimativas de parâmetros, usando uma sequência de números aleatórios para realizar a amostragem [55, 56]. Com o método de Monte Carlo, torna-se mais acessível o estudo de sistemas de muitos corpos, com elevado número de graus de liberdade, onde o número de estados que o sistema pode apresentar é elevado e o seu tratamento determinístico é convoluido ou até mesmo impossível.

A utilização de números aleatórios é adequada quando estudamos sistemas físicos cujas propriedades possam ser descritas por processos estocásticos, tal como descrito na Sec. 2.2. Este tipo de sistemas físicos são objecto de estudo da Física Estatística, tal como enunciado no Cap. 2. Apesar de baseado em número aleatórios, o método também pode ser aplicado em problemas determinísticos (por exemplo, na integração de funções). Este método permite estimar grandezas de interesse nos sistemas, através da amostragem estatística de diferentes estados. Por amostragem estatística entendemos a geração aleatória de

estados, conhecendo a probabilidade de ocorrência dos processos que a estes conduzem.

Após esta brevíssima introdução, as restantes secções do capítulo servirão para uma compreensão mais detalhada do método de Monte Carlo. Para cumprirmos este objectivo, apresentamos uma breve resenha histórica, dando especial interesse à génese do método e à estreita relação com o aparecimento da máquina electrónica de computação, i. é., o computador. Descrevemos ainda a utilização do método em algumas das suas vertentes, de maneira a evidenciarmos a sua utilidade dum forma mais abrangente. Aproveitamos para definir alguns conceitos essenciais do método, como amostragem simples, por importância e passos de Monte Carlo. De seguida, tecemos algumas considerações dos modelos que representam sistemas físicos, mais especificamente, sobre o tratamento das suas fronteiras. Concluimos o capítulo explorando as limitações presentes no método, pelo facto de se tratar dum método computacional.

3.1.1 História

Durante a Segunda Guerra Mundial, na Universidade da Pensilvânia em Filadélfia, estava em desenvolvimento o primeiro computador electrónico, o ENIAC (*Electrical Numerical Integrator and Calculator*). Embora o principal objectivo fosse tácticas de fogo, os seus responsáveis, John Mauchly e Persper Eckert, sabiamente projectaram-no com mais valências [57].

Em 1945, o desenvolvimento da máquina estava praticamente completo, assim como a guerra estava no seu término. O ENIAC deixara de ser tão solicitado e os seus criadores estavam ansiosos para poder validar as suas potencialidades extra-militares. John von Neumann, professor de Matemática na Universidade de Princeton, na altura consultor do projecto ENIAC e do *Los Alamos National Laboratory*, propôs a utilização do computador electrónico em cálculos termonucleares a Steve Frankel e Nicolas Metropolis, na mesma altura investigadores em Los Alamos. Os resultados de tais testes foram apresentados em 1946, confirmando as potencialidades do ENIAC. Na audiência da apresentação estava Stan Ulam, matemático, com um aguçado interesse pela abordagem estatística aos

problemas. Ciente das limitações da via estatística, devido à extensão e monotonia dos cálculos, viu no ENIAC o caminho para o ressurgimento da amostragem estatística aos problemas físicos [57].

Em 1947, e após sugestão de Ulam, von Neumann escreve ao director da divisão teórica de Los Alamos, Robert Ritchmyer, propondo uma abordagem estatística a alguns dos problemas aí desenvolvidos (como por exemplo, a difusão de neutrões em diferentes meios) e apresentando o ENIAC como a ferramenta adequada [58]. Este foi o rastilho para o aparecimento do método de Monte Carlo. Dois anos bastaram para que tivesse lugar um simpósio sobre o método de Monte Carlo em Los Alamos.

3.2 Método de Monte Carlo *standard*

Na sua variante *standard*, o método propõe-se à amostragem aleatória dos diferentes estados do sistema e da conseqüente medição das propriedades de interesse, com base nas diferentes configurações microscópicas. Adequa-se ao estudo das propriedades estáticas de um modelo, no contexto do espaço de fase que caracteriza o sistema a estudar. Pretende-se estimar as propriedades com base na eq. 2.4, em vez da total exploração de todo o espaço de fase.

Para um dado modelo em estudo, que pode ou não dizer respeito a um sistema físico, pretende-se que este transite entre diferentes configurações, através de uma probabilidade associada à ocorrência dos diferentes estados ou dos processos que conduzem a esses estados. O objectivo é gerar números aleatórios que, quando comparados com essas probabilidades, determinam se a transição para os novos estados ocorre ou se é rejeitada. Ao longo desta apresentação do método de Monte Carlo *standard*, o emprego de palavras como transição ou evolução nunca estará relacionado com a dinâmica real do sistema. Aliás, o método de Monte Carlo *standard* caracteriza-se pela ausência da avaliação da dinâmica do sistema. Tal facto deve-se aos eventos/processos considerados não terem, necessariamente, relação com o tempo real. O significado que se pretende dar é, especificamente, a

amostragem dos diferentes estados acessíveis ao sistema.

O processo que conduz à geração de diferentes estados/configurações do sistema pode consagrar uma medida do esforço dispensado através do método até que consiga um novo estado que se pretende avaliar. Essa medida é conhecida como o tempo do método, *tempo* de Monte Carlo. A sua consideração é mais relevante em modelos de sistemas cujas configurações a avaliar estão relacionadas com processos que a estas conduzem. Noutros modelos pode ser completamente irrelevante. Este *tempo* não é específico do método de Monte Carlo *standard*. Definimo-lo neste ponto, por ser importante para a compreensão dos exemplos deste capítulo.

Cada vez que se tenta fazer evoluir o sistema entre diferentes estados, ao longo do espaço de fase, dizemos que ocorreu uma iteração - quer a evolução tenha sido aceite ou rejeitada. Por tentativa de transição podemos considerar as alterações microscópicas das propriedades duma só partícula ou dum conjunto delas, ou ainda de todas as partículas. O intervalo de *tempo* de Monte Carlo necessário para que o sistema evolua para uma nova configuração (por exemplo, conjunto das *novas* coordenadas, momentos ou spins, conforme os modelos), se tivermos em conta todas as partículas, dependerá do tamanho do modelo amostrado. Contudo, independentemente do número partículas, isto é, das dimensões do modelo, pretende-se representar propriedades do mesmo sistema físico. É de todo conveniente que esse intervalo de *tempo* não dependa do tamanho do sistema estudado. Para tal, é habitual tomar como a unidade desse tempo o número total de partículas, ou o volume total, ou ainda o número de lugares da rede do modelo. Fica assim definida a unidade de *tempo* eventos de Monte Carlo ou, como é usualmente conhecida, passos de Monte Carlo, MCS (do inglês *Monte Carlo Steps*). O número de tentativas (isto é, de iterações) que são necessárias realizar até se avaliar uma nova configuração do sistema depende de muitos factores. Mais adiante nesta secção abordaremos estes factores. É possível fazer corresponder este tempo do método, MCS, com o tempo real de um sistema físico, embora na maior parte dos modelos não existam relações óbvias entre estes [12, 59].

No contexto de Monte Carlo, torna-se importante analisar as diferentes configurações

microscópicas do sistema no seu espaço de fase. Podemos-lo fazer tornando o sistema maior ou aumentando o número de amostras - ambas opções aumentam o (hiper)volume do espaço de fase efectivamente amostrado. De seguida, descrevemos o que se pretende com a ideia de amostragem, fazendo uma distinção entre amostragem simples e por importância.

3.2.1 Amostragem simples e amostragem por importância

Uma das utilizações mais generalizadas do método de Monte Carlo *standard* é na integração de funções. Escolhemos a função erro, $\text{erf}(z)$, como exemplo pelo facto de ser um exemplo prático das amostragens supracitadas. A função é definida,

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx . \quad (3.1)$$

A dificuldade de avaliar esta função prende-se com a dificuldade em estimar o valor da integral,

$$I(z) = \int_0^z e^{-x^2} dx . \quad (3.2)$$

Apesar da sua natureza probabilística, o método de Monte Carlo oferece uma abordagem a este problema determinístico. O objectivo é estimar a área delimitada pela função que se pretende integrar. Consideremos uma caixa definida em redor da função que pretendemos integrar, definida no domínio da função a estudar, e um conjunto de pontos gerados aleatoriamente no seu interior. Na Fig. 3.1. ilustramos o exemplo de 300 pontos gerados no interior de uma caixa definida no domínio $[0, 2[$. Definimos cada ponto gerando dois números aleatórios, um no intervalo $[0, 2[$ para a coordenada x e o outro no intervalo $[0, 1[$ para a coordenada y . Nem todos estes pontos estão localizados abaixo da linha definida pela função cuja integral pretendemos calcular. O valor da integral convergirá para a razão entre o número de pontos gerados que se localizam abaixo da linha, N_0 , e o número total de pontos gerados, N_{ts} , na área da caixa, A , dada por

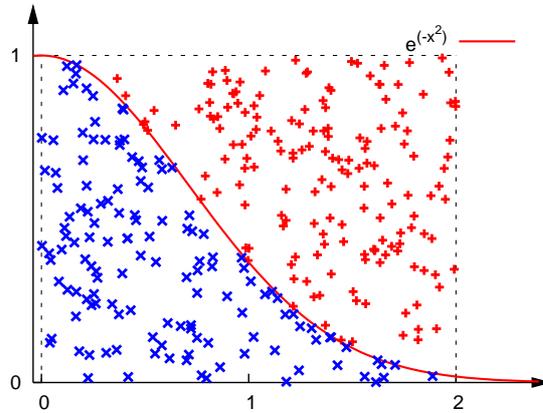


Figura 3.1: Representação de 300 pontos gerados aleatoriamente, com amostragem simples. Os pontos azuis respeitam a condição $y < e^{-x^2}$.

$$I = \lim_{N_{ts} \rightarrow \infty} \frac{N_0}{N_{ts}} A. \quad (3.3)$$

A consideração de $N_{ts} \rightarrow \infty$ é fundamental, porque para valores finitos os valores obtidos da integral apresentam flutuações.

Aproveitamos este exemplo da aplicação do método de Monte Carlo à integração de funções para abordar um conceito importante relativamente à amostragem feita através do método - as diferenças entre amostragem simples e amostragem por importância. No exemplo da Fig. 3.1, todo o domínio é explorado uniformemente. Este tipo de amostragem denomina-se amostragem simples. Podemos constatar que no domínio da função há partes que têm maior contribuição para o valor da integral. Isto significa que quando amostramos nas zonas onde é menor a contribuição, estamos a usar recursos numa zona pouco significativa.

São necessárias técnicas que nos permitam usar o esforço de amostragem de forma mais eficiente. Essas técnicas levam à amostragem por importância. Passamos a descrever uma técnica de amostragem por importância aplicada à função erro, eq. 3.1. Em primeiro lugar, escolhemos uma menor área total a explorar. Para o conseguirmos, dividimos o domínio em seis partes iguais e criamos uma caixa, cuja altura é definida pelo valor máximo da função em cada parte, Fig. 3.2. Para obter a convergência ao valor da

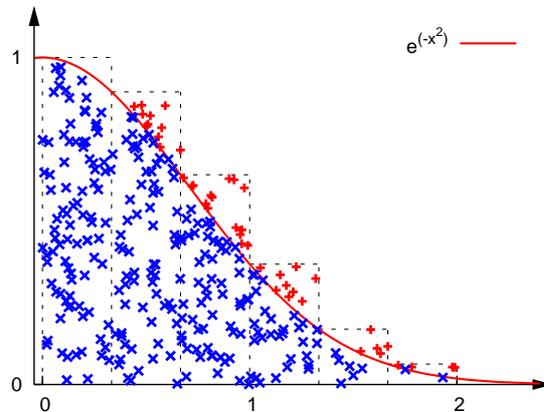


Figura 3.2: Representação de 300 pontos gerados aleatoriamente, com amostragem por importância, onde os pontos são gerados com diferentes probabilidades em cada parte do domínio, definida por $P_i = A_i/A$. Os pontos azuis respeitam a condição $y < e^{-x^2}$.

integral, temos que gerar pontos aleatoriamente dentro de cada uma destas seis caixas. A convergência para o valor da integral no mesmo domínio requer uma menor quantidade de pontos (a sua área total, A , é menor). Pela mesma razão das áreas, na primeira caixa é necessária uma maior quantidade de pontos do que para cada uma das restantes. Se explorássemos cada parte do domínio com igual probabilidade, não estaríamos a concentrar o esforço de amostragem nas partes que mais significativamente contribuem para o valor da integral. Em vez de explorarmos uniformemente o domínio da função, atribuímos uma probabilidade a cada parte do domínio. Esta corresponde à proporção da área de cada caixa na área total, $P_i = A_i/A$. Definimos a função cumulativa de probabilidade, $P(x)$, dada pela equação,

$$P(x) = \frac{\sum_{i=1}^x P(i)}{\sum_i P(i)}. \quad (3.4)$$

Para o exemplo representado na Fig. 3.2, a eq. 3.4 varia de acordo com a linha da Fig.3.3.

Gerando $P(x)$ através de um número aleatório entre 0 e 1, sabemos qual a parte do domínio a que corresponde. Para definirmos a coordenada em x do ponto, reescalamos o número aleatório para a posição correspondente nessa parte do domínio. A coordenada em y do ponto é definida gerando um número entre 0 e a altura máxima da caixa definida

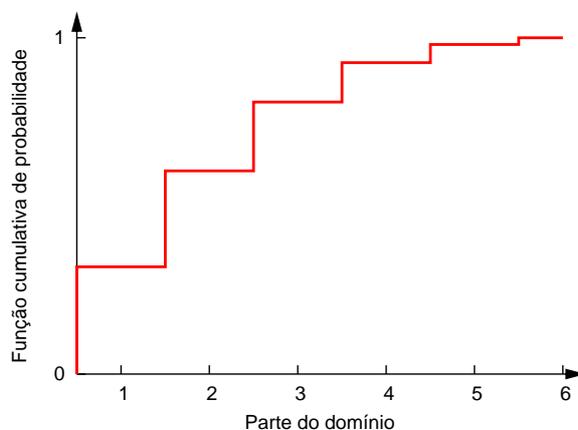


Figura 3.3: Função de probabilidade cumulativa de cada parte do domínio da função a integrar pela técnica de amostragem por importância.

nessa parte do domínio.

Vamos agora aplicar as técnicas de amostragem simples e de amostragem por importância ao cálculo do valor de $\text{erf}(2)$. Os resultados encontram-se na Tab. 3.1. Analisando os dados, a partir de aproximadamente 4×10^8 pontos, verificamos que a convergência ao valor do integral não é linear com o número de pontos. Até 4×10^8 pontos, a convergência apresenta a mesma propriedade mas é mais difícil de reconhecer, pois os valores obtidos apresentam muitas flutuações estatísticas. Comparando as duas técnicas de amostragem, podemos constatar que a convergência ao valor pretendido é mais rápida pela amostragem por importância. Pela amostragem simples, é necessário dez vezes mais pontos para conseguir uma aproximação à quarta casa decimal.

O tempo de simulação deste método varia linearmente com o número de pontos. Por conseguinte, a amostragem por importância, pela técnica por nós escolhida e no domínio definido, consegue a mesma aproximação ao valor real demorando dez vezes menos tempo.

Para integrais unidimensionais, as abordagens clássicas ao cálculo desta integral são mais práticas e conduzem a uma maior precisão. No entanto, para integrais multidimensionais, o tratamento clássico torna-se impraticável, passando a abordagem pelo método de Monte Carlo a ser a mais adequada. O estudo efectuado pretendeu apenas comparar duas técnicas de amostragem.

Tabela 3.1: Resultados obtidos da aproximação ao valor tabelado $\text{erf}_T(2) = 0.99532$ [60], através do método de Monte Carlo por amostragem simples ($\langle \text{erf}_s(2) \rangle$) e por importância ($\langle \text{erf}_i(2) \rangle$), para diferentes números de pontos gerados.

Número de pontos gerados	Amostragem simples $\text{erf}_T(2) - \langle \text{erf}_s(2) \rangle$	Amostragem por importância $\text{erf}_T(2) - \langle \text{erf}_i(2) \rangle$
1×10^1	0.35873	0.18387
1×10^2	0.04279	-0.01659
1×10^3	-0.00009	0.00109
1×10^4	-0.00641	-0.00138
1×10^5	0.00000	-0.00323
1×10^6	0.00015	-0.00029
1×10^7	0.00062	0.00016
1×10^8	0.00115	0.00034
1×10^9	0.00035	0.00009
1×10^{10}	0.00009	0.00002

Quando deveremos utilizar as diferentes abordagens à amostragem estatística de um modelo? Na amostragem simples, o estado seguinte do sistema é gerado aleatoriamente de entre todos os possíveis com igual probabilidade. Todas as configurações obtidas têm que ser estatisticamente independentes umas das outras. Não existe correlação entre o estado do sistema seguinte e o anterior. Esta técnica de amostragem é adequada a sistemas cujas configurações resultantes pertençam ao conjunto microcanônico. A amostragem simples mostra-se impraticável em problemas onde as contribuições para as propriedades resultam de áreas restritas do espaço de fase. O completo e uniforme mapeamento de todo o espaço de fase exigiria um esforço desnecessário, para não dizer impraticável em situações concretas. O conhecimento das áreas restritas poder ser usado para gerar técnicas de amostragem do sistema, isto é, por importância. A técnica de amostragem por importância é adequada, por exemplo, a sistemas cujas configurações resultantes pertençam ao conjunto canônico.

Para exemplificar a aplicação da amostragem por importância em sistemas físicos, recorreremos ao exemplo do modelo de Ising a duas dimensões na ausência de campo magnético externo.

Modelo de Ising

A escolha deste exemplo e não de outros prende-se com a sua simplicidade, a sua importância para a Física Estatística e com o facto de ser uma aplicação do método de Monte Carlo *standard*.

O modelo de Ising, amplamente explorado e estudado, consiste na consideração de uma rede quadrada cujos lugares são ocupados pelos valores de *spin*, que podem apresentar apenas os valores ± 1 . Cada lugar da rede interage apenas com os seus vizinhos mais próximos. Considera-se que o sistema encontra-se em equilíbrio térmico. O seu Hamiltoniano é definido como,

$$\mathcal{H} = \mathcal{J} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j , \quad (3.5)$$

onde σ_i representa cada *spin*, σ_j o *spin* dos primeiros vizinhos e \mathcal{J} a interacção com os primeiros vizinhos.

As características do modelo de Ising derivam da competição entre as interacções magnéticas e as térmicas. Quando as interacções são do tipo ferromagnéticas ($\mathcal{J} < 0$), a baixas temperaturas o sistema caracteriza-se pela formação de um grande agregado de *spins* alinhados, Fig. 3.4 (a); a altas temperaturas caracteriza-se pela ausência de correlação entre *spins*, Fig. 3.4 (c). A transição de um comportamento para outro ocorre a uma temperatura que denominamos de T_c . Na aproximação a esta temperatura, o sistema caracteriza-se por apresentar diferentes agregados de *spins* alinhados, Fig. 3.4 (b). A determinação de T_c tem solução analítica [61].

Em princípio, pode-se usar a amostragem simples no estudo do modelo de Ising. Assim, cada *spin* é escolhido aleatoriamente, de modo a gerar as diferentes configurações do sistema com igual probabilidade. No entanto, as diferentes configurações para um sistema em equilíbrio térmico não são igualmente prováveis, pois dependem da energia associada a cada uma. Os observáveis estimados têm que ser ponderados de acordo com o factor de Boltzmann e obtidos seguindo a eq. 2.13. Neste modelo, a amostragem simples revela-se

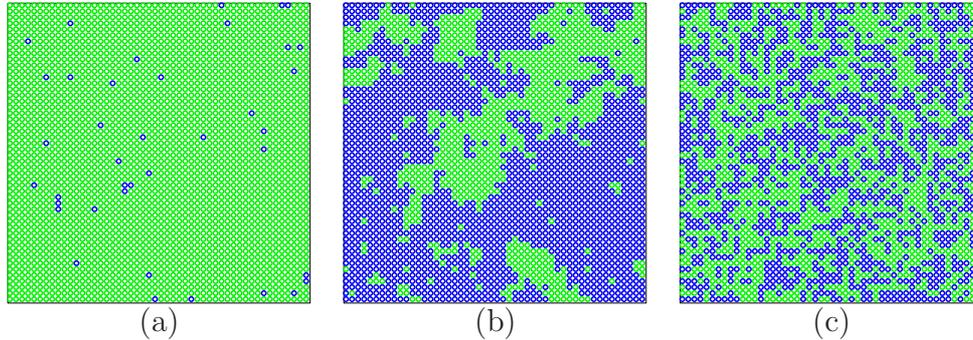


Figura 3.4: Diferentes configurações de um sistema com 50×50 spins, para diferentes valores da temperatura, (a) $T < T_c$, (b) $T \approx T_c$, (c) $T > T_c$.

pouco eficiente, devido ao facto da maioria das configurações geradas ter um peso mínimo na estimativa das variáveis a estudar.

Em 1953, Metropolis e outros [62] propuseram um algoritmo que permitisse analisar as zonas mais relevantes, em termos da referida média, do espaço de fase para o modelo de *Ising*. Este algoritmo permite amostrar por importância o espaço de fase do modelo. No algoritmo, é proposto que o estado seguinte do sistema seja obtido a partir do actual, através duma distribuição que é proporcional à distribuição de Boltzmann. Tal como apresentado no capítulo anterior, a eq. 2.14 transforma-se numa simples média aritmética, a eq. 2.7. O estado seguinte é gerado de acordo com a probabilidade relativa de transitar a partir do estado actual. Gera-se aleatoriamente um número que, comparado com probabilidade de transição entre os dois estados, nos permite escolher apropriadamente qual o estado seguinte do sistema. Esta probabilidade de transição entre dois estados é definida por,

$$W_{i \rightarrow j} = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{H}}{k_B T}\right) & , \Delta\mathcal{H} > 0 \\ 1 & , \Delta\mathcal{H} < 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

em que $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_j - \mathcal{H}_i$, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Uma possível estratégia da busca de novas configurações em equilíbrio térmico será:

1. Geração de uma qualquer configuração inicial de todos os *spins* (todos +1, todos -1, aleatoriamente);
2. Escolha de um *spin* da rede para possível inversão (escolhendo aleatoriamente ou sequencialmente);
3. Determinação da probabilidade de transição para a nova configuração, de acordo com a eq. 3.6 (inversão de um spin);
4. Gerar um número aleatório entre 0 e 1 e comparar com a probabilidade anterior;
5. Se o número gerado for inferior à probabilidade, o *spin* é invertido; se não, mantém-se o valor do *spin* (no caso do valor de W ser 1, podemos omitir o passo anterior e inverter o *spin*);
6. Repetir os passos 2 a 5;

A geração de novas configurações de equilíbrio tem de respeitar duas condições. A primeira destas diz respeito à convergência das configurações amostradas às de equilíbrio. A segunda implica que as novas configurações sejam independentes das anteriores. O algoritmo de Metropolis, com algumas considerações, serve ambas as condições, já que explora de forma eficiente as zonas do espaço de fase mais relevante para o modelo. De seguida, descrevemos essas considerações.

O modelo de *Ising* diz respeito a um sistema em equilíbrio térmico. A definição da primeira configuração é opção do investigador. Algumas das opções mais óbvias estão descritas no primeiro passo da descrição do algoritmo (por exemplo, todos os spins iguais, ou gerados aleatoriamente). Não é necessário que a primeira configuração seja aproximada às configurações de maior probabilidade. Partindo duma qualquer primeira configuração, o sistema evolui até às configurações de equilíbrio. Para esta situação, é necessário considerar um conjunto de iterações, que podemos designar de *relaxação*. Em termos do método, é necessário considerar um intervalo de *tempo*, consistindo num número suficiente de MCS, para esta *relaxação*. No modelo de *Ising*, considerando-se uma rede de lugares, a

unidade de MCS corresponde a todos os lugares da rede, L^2 , em que L é a dimensão linear da rede quadrada. Cada tentativa de alterar a configuração de uma partícula corresponde a $1/L^2$ MCS.

Sempre que se tenta alterar um *spin*, seja a transição aceite ou rejeitada, considera-se que o sistema evoluiu. Mais uma vez, reiteramos que a ideia de evolução está desconectada da dinâmica do sistema. Na perspectiva do algoritmo de Metropolis, é óbvio constatar que a alteração de um *spin* em cada tentativa de evolução resultará num novo estado muito correlacionado com o anterior, i. é., terá memória do estado anterior. Por isso, no estudo computacional deste modelo, através da amostragem por importância, torna-se fundamental realizar bastantes iterações, para que a memória do estado anterior se desvaneça, antes de se considerar a nova configuração do sistema como independente. Aplicando estas considerações na utilização do algoritmo de Metropolis ao modelo de *Ising*, garantimos que as medições são sempre efectuadas em configurações de equilíbrio, sem memória/correlação da anterior. Esta última consideração é importante para podermos aplicar a equação mestra, Sec. 2.2.3, na amostragem dos estados de equilíbrio do sistema.

Para compreendermos as diferenças entre as duas abordagens à amostragem (a simples e a por importância), desenvolvemos um pequeno estudo da magnetização do sistema a diferentes temperaturas, $T < T_c$, $T \approx T_c$, $T > T_c$. Consideramos a propriedade magnetização média, m , que corresponde à média aritmética de todos os *spins* da rede, L^2 , dada por,

$$m = \frac{\sum_i \sigma_i}{L^2} . \quad (3.7)$$

O sistema utilizado é composto por 2500 *spins* organizados numa rede quadrada. Para o descrevermos em termos de dimensão, assumimos uma distância unitária entre os *spins* e assim a dimensão linear é de $L = 50$. Na técnica de amostragem simples, gerámos as configurações aleatoriamente com igual probabilidade para ambos os spins. As diferentes configurações contribuem para a estimativa da observável m de acordo com a eq. 2.13. Na técnica de amostragem por importância, definimos aleatoriamente a primeira configuração

e depois evoluímos o sistema ao longo de L^2 MCS, de forma a procurar configurações de equilíbrio. A unidade MCS é definida em função do número total de pontos da rede, pelo que é igual a L^2 . Significa que foram feitas um total de L^4 iterações para a evolução do sistema até ao equilíbrio. Em cada uma das iterações, o *spin* foi seleccionado de forma aleatória. Neste caso, as diferentes configurações contribuem para a estimativa da observável de acordo com a eq. 2.7. Em qualquer um dos diferentes tipos de amostragem, realizamos 10^4 amostras independentes.

Apresentamos os resultados deste pequeno estudo na Fig. 3.5. Após análise da distribuição da magnetização média, constatamos que a amostragem simples falha em amostrar as configurações mais relevantes do modelo. No regime de $T > T_c$, a amostragem simples ainda consegue amostrar um sistema paramagnético, já que neste regime as flutuações térmicas dominam. Nos restantes regimes, apenas com amostragem por importância foi possível registar as magnetizações espontâneas. A amostragem por importância revela-se uma técnica de amostragem mais eficiente e assim consegue-se uma convergência mais rápida ao valor da observável.

O método de Monte Carlo *standard* caracteriza-se pela ausência de estudo temporal dos sistemas, pois aplica-se somente a sistemas em equilíbrio termodinâmico. A variante do método de Monte Carlo que apresentamos de seguida aplica-se à descrição da dinâmica dos sistemas.

3.3 Método de Monte Carlo cinético

Ao longo desta secção, apresentamos o método de Monte Carlo cinético. Como forma de fundamentar a sua utilização no estudo desta tese, indicaremos quais as suas vantagens relativamente a outras abordagens.

Tal como referido no final da secção anterior, a análise temporal pode estar ausente do estudo dos sistemas físicos em equilíbrio. Sistemas em equilíbrio termodinâmico caracterizam-se pela constância temporal de variáveis de estado, pelo que não faz sentido

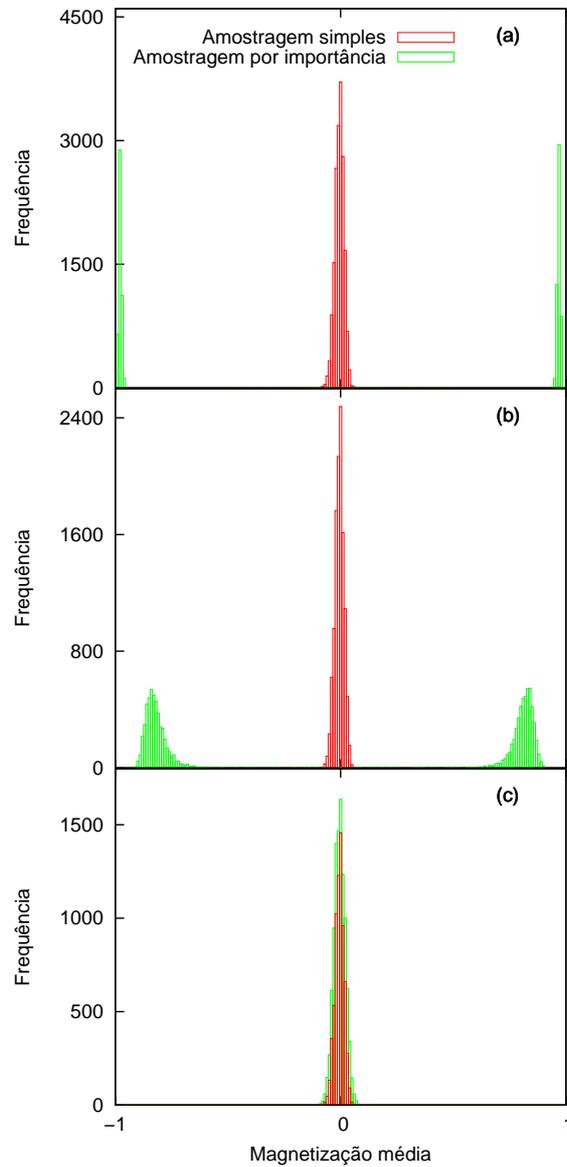


Figura 3.5: Distribuição da magnetização média de um sistema com 50x50 *spins*, através de amostragem simples e por importância, com 10^4 amostras independentes, para diferentes valores da temperatura, (a) $T < T_c$, (b) $T \approx T_c$, (c) $T > T_c$.

uma análise temporal das observáveis. Tal análise é mais relevante para sistemas fora de equilíbrio (termodinâmico). As diferenças entre estes dois tipos de condições foi detalhada na Sec. 2.3.

A característica mais determinante do método de Monte Carlo cinético é a sua capacidade de analisar a dinâmica da evolução de um sistema em condições de fora de equilíbrio [63]. Sendo um método de Monte Carlo, o estudo do sistema será feito ao longo duma trajectória estocástica da evolução dinâmica do sistema, através da geração de números aleatórios. Em Monte Carlo cinético, consideram-se apenas os processos que traduzem as transições dinâmicas entre os diferentes estados do sistema e que possam ser aproximados a processos estocásticos, Sec. 2.2. A geração de números aleatórios servem para descrever o comportamento de variáveis estocásticas que podem, por exemplo, corresponder a uma taxa por unidade de tempo de cada possível acontecimento relacionado com o processo. Deste modo, amostramos o conjunto das configurações do sistema acessíveis pela cinética do mesmo. É o método adequado para conhecer a dinâmica da evolução de processos como a adsorção, a difusão ou as reacções químicas. O *tempo* do método de Monte Carlo cinético caracteriza-se pela evolução contínua, contrastando com a evolução discreta no método de Monte Carlo *standard*.

Este não é o único método computacional adequado ao estudo da dinâmica dos sistemas. Com o advento do computador, o qual fomentou o método de Monte Carlo (Sec. 3.1.1), investigadores em Los Alamos, como Fermi, e em Livermore, como Alder e Wainwright, criaram outro método computacional, a dinâmica molecular [64, 65], MD (do inglês *Molecular Dynamics*). Este método consiste na resolução das equações de movimento de Newton aplicadas a sistemas de n partículas, levando ao conhecimento da evolução temporal das coordenadas que caracterizam cada microestado, posição e momento [66].

Na década de 60 do século passado, os investigadores passaram a interessar-se pelo estudo da dinâmica dos sistemas utilizando o método de Monte Carlo. O objectivo foi superar algumas das limitações da MD que de seguida apresentamos. O método de Monte

Carlo cinético propõe uma solução ao problema conhecido como *problema da escala temporal*. Quando se estudam sistemas atomísticos, a MD é um método que fornece uma descrição dinâmica do sistema. O *problema da escala temporal* surge quando o sistema possui eventos que ocorrem com um espectro de frequências muito distinto, isto é, com várias ordens de grandeza a separá-los. Assim, os processos que governam a dinâmica deste sistemas físicos são os menos frequentes. No entanto, a consideração de fenómenos muito frequentes, como vibrações atômicas ($\approx 10^{-15}s$), leva à utilização de tempos de integração nas equações de movimento de Newton muito reduzidos, limitando o tempo total que o nosso estudo pode ambicionar. Por conseguinte, limita-se a análise detalhada dos fenómenos menos frequentes que, sendo os mais relevantes, condicionam o conhecimento da dinâmica dos sistemas. Por exemplo, estudando a difusão de um átomo numa rede cristalina (processo que descreve a dinâmica) temos que considerar que o átomo oscila na sua posição de equilíbrio com uma frequência muito elevada; só menos frequentemente é que uma das oscilações pode conduzir à sua translação para outro lugar da rede, quando consegue adquirir energia suficiente para ultrapassar a barreira de activação do processo.

Tendo apenas em consideração os processos que levam à evolução do sistema, podemos poupar o esforço computacional e estudar sistemas físicos em escalas espaciais e temporais muito superiores às da MD. Que consequências traz esta aproximação, na descrição dos processos que fazem evoluir o sistema, para o efectivo conhecimento da real dinâmica do mesmo? A evolução estocástica obtida pelo método de Monte Carlo cinético corresponde à dinâmica do sistema físico quando aplicada a modelos que descrevam os diferentes estados da evolução dinâmica do sistema como uma cadeia de Markov[63]. Os processos a incluir nesses modelos devem representar um conjunto de processos elementares responsáveis pela possibilidade de uma descrição probabilística. São exemplos disso a difusão no movimento Browniano e a adsorção de partículas.

A medição do tempo assume maior importância quando o objectivo é o estudo da dinâmica dos sistemas. Em Monte Carlo cinético, pretende-se fazer a correspondência entre o *tempo* de Monte Carlo e o tempo real. Deste modo, interessa que o modelo contem-

ple uma descrição dos processos, cujos acontecimentos resultantes são os relevantes para a descrição da dinâmica do sistema físico. O incremento temporal entre cada acontecimento dependerá do evento que tiver ocorrido, uma vez que a cada processo não corresponderá, necessariamente, a mesma taxa. O mesmo método também é conhecido, na literatura, como Monte Carlo dinâmico. A relação entre os dois tempos (Monte Carlo e real) pode ser conhecida recorrendo a medições experimentais dos processos influentes na dinâmica dum sistema físico, como fluxo de partículas, taxas de difusão e taxas de reacção. No entanto, esta tarefa não é trivial e por vezes até nem factível (os processos podem ocorrer em escalas temporais demasiado rápidas para serem observadas, mesmo a baixas temperaturas). O conhecimento das taxas de transição dos diferentes processos pode também ser obtido por outros métodos, como por exemplo, através da teoria de transição de estados. A utilização destes métodos para determinação das taxas características de processos não se encontra dentro do âmbito do presente estudo, pelo que não serão aqui apresentados.

O estudo de sistemas através do método de Monte Carlo envolve a construção de modelos simplificados, onde se reduzem os graus de liberdade das partículas e o número de processos, recorrendo a uma descrição probabilística. Outros parâmetros são igualmente importantes na modelização de sistemas físicos. A próxima secção reporta um destes parâmetros, as condições de fronteira.

3.4 Condições de fronteira

Condições de fronteira, tema da presente secção, é a designação utilizada para nos referimos à forma como se tratam as zonas limites dos sistemas físicos no método de Monte Carlo. Ao longo da secção, analisamos duas situações onde diferentes estratégias em termos de condições de fronteira contribuem para a aproximação dos modelos aos sistemas físicos. A primeira situação é quando o estudo pretende avaliar propriedades do “interior” dos sistemas, onde a influência dos fenómenos de interfaces e/ou superfícies podem ou devem ser ignorados. A segunda situação é quando estes fenómenos de superfície

ou interface influenciam a propriedade a estudar ou quando são o objectivo do próprio estudo.

Os sistemas físicos modelizados por via computacional são caracterizados por dimensões finitas, habitualmente muito inferiores aos sistemas reais. Quanto à primeira situação anteriormente definida, eliminar as situações de interfaces ou superfícies permite-nos uma melhor aproximação dos resultados sobre as propriedades do sistema, ao do correspondente sistema infinito [67]. Escolhemos dois exemplos de condições de fronteira que diminuem os efeitos de tamanho finito: as condições de fronteira periódicas e as oblíquas. Para que se diminuam estes efeitos, a utilização de condições de fronteira periódicas revela-se uma boa estratégia [68]. Nas condições de fronteira periódicas, cada ponto da rede no final dum linha “vê” o seu vizinho que está no início da linha e vice-versa. O mesmo se passa com os pontos da rede nos extremos de cada coluna, Fig. 3.6 (a). Todos os pontos da rede interagem com o mesmo número de vizinhos. Uma variação à estratégia anterior é as condições de fronteira oblíquas. Na implementação destas, faz-se com que o último ponto de cada linha interaja com o primeiro da linha seguinte. O último ponto, de todo o sistema, interage com o primeiro, Fig. 3.6 (b). Esta última abordagem torna a implementação computacional de condições de fronteira mais fácil, basta guardar as informações numa lista unidimensional. É óbvio que introduz no sistema uma periodicidade menor.

Em qualquer uma das condições de fronteira anteriores, é necessário ter em conta que nenhuma elimina os efeitos de se simular um sistema de tamanho finito. A análise do sistema em estudo terá que ter em conta as suas dimensões, especialmente se o sistema exhibir correlações espaciais de longo alcance, devido a efeitos cooperativos, para que a periodicidade do sistema computacional não se sobreponha à do sistema real. A consideração dos efeitos criados pelo tamanho finito dos sistemas físicos estudados é de especial importância no método de Monte Carlo, comumente designado de efeitos de tamanho finito. De facto, estes constituem uma área de investigação específica, mas esta está fora do âmbito desta tese. O estudo de sistemas maiores diminui os efeitos das dimensões finitas, mas computacionalmente não podemos estudar sistemas tão grandes quanto desejamos.

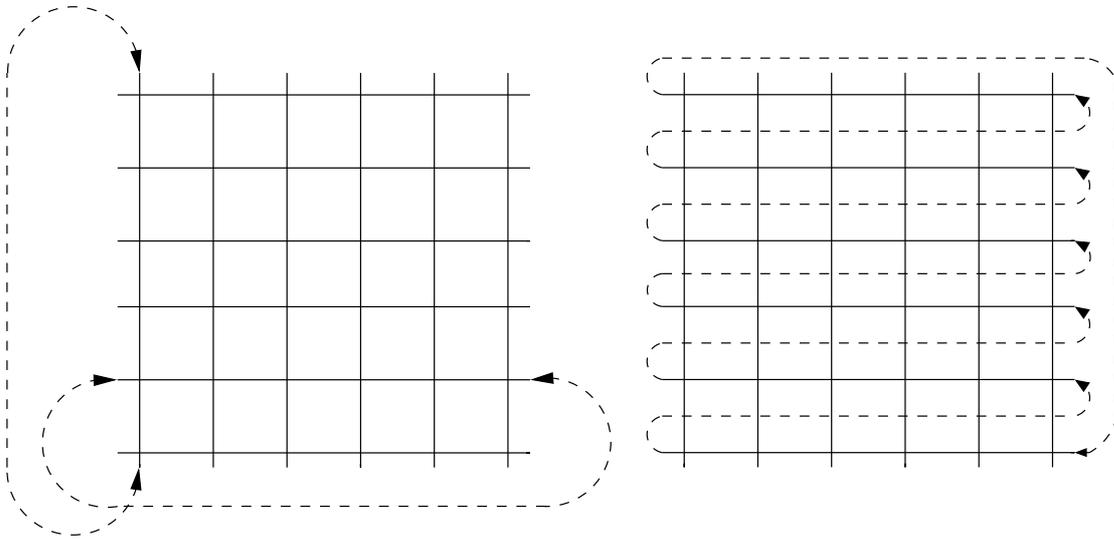


Figura 3.6: Condições de fronteira periódicas (a) e oblíquas (b)

Daí a relevância das várias condições de fronteiras no método de Monte Carlo.

Quanto à segunda situação, enunciada no início da secção, certos tipos de condições de fronteira aplicam-se a modelos que estudam sistemas físicos cujas propriedades sejam influenciadas pelas interações nas superfícies ou interfaces. Podemos ainda querer estudar propriedades de sistemas pequenos, à escala nanométrica. Por estas duas razões, torna-se mais realista contar com os efeitos das fronteiras sobre as propriedades do sistema. Seguidamente, detalhamos duas opções para as condições de fronteiras a aplicar nestes modelos: as livres e as específicas.

Nas condições de fronteira livres, a estratégia será fazer com que haja um menor número de interações nas fronteiras, simplesmente fazendo com que não existam mais vizinhos, Fig. 3.7(a). Deste modo, aumentam-se os efeitos das dimensões finitas do sistema, levando a um comportamento não homogéneo do mesmo.

As condições de fronteiras específicas são estratégias que permitem ter em conta as interações sobre a superfície ou interface do sistema físico. A sua implementação reside na especificação destas interações nos limites dos sistemas, impondo uma determinada interação ou condição apenas nas fronteiras, Fig. 3.7(b).

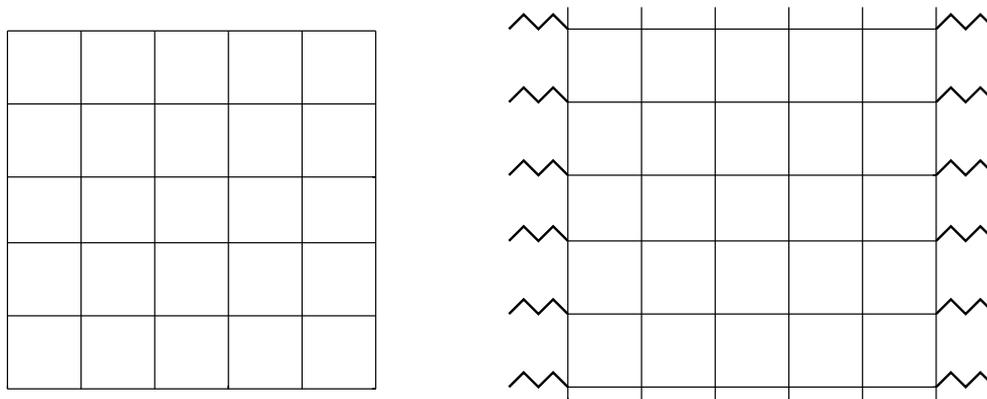


Figura 3.7: Condições de fronteira livres (a) e específicas (b)

Cada uma das diferentes condições de fronteira que exemplificamos pode servir o propósito de aproximar o modelo ao sistema real. Contudo, uma melhor compreensão do comportamento do sistema poderá ser conseguida impondo condições de fronteiras menos *naturais* e distinguindo quais os efeitos induzidos. Nessa senda, todo um conjunto de combinações possíveis entre as diferentes condições de fronteira é possível e desejado.

3.5 Limitações computacionais

O método de Monte Carlo é um método computacional, o que lhe confere um conjunto de particularidades inerentes à utilização. Nesta secção, exploramos um conjunto de ideias que concernem a algumas das limitações do método pelo facto de recorrer ao computador.

Uma das limitações de qualquer método computacional refere-se à forma de armazenamento da informação. No computador, o valor de cada medição é armazenado a menos duma truncagem, o que limita a precisão da medição. De seguida, concretizamos esta limitação com alguns exemplos. Apesar da quantidade de números inteiros ser infinita, na grande parte dos programas computacionais o resultado da computação de inteiros só

pode ser guardado num conjunto de combinações de 32 bits [69]. Tendo em consideração a linguagem binária, o maior número inteiro que se pode guardar é $2^{31} - 1$ (1 bit é reservado para o sinal e desconta-se o número 0). Na maior parte das linguagens de programação, é facilmente possível duplicar a *precisão* (tradução directa da função nas linguagens) duplicando o número de bits. O número máximo passa a ser maior, $2^{63} - 1$, mas continua finito. Noutro exemplo, consideremos um número de vírgula flutuante, um número real. Para armazenar quantidades muito elevadas, a máquina está programada para utilizar a notação científica. A truncagem da mantissa é feita na nona casa decimal ou, quando usada a dupla precisão, na décima sexta casa [69]. Estas duas situações são exemplos de considerações para que o cálculo das propriedades do sistema não induza erros sistemáticos decorrentes das limitações do computador.

A quantidade de informação que a máquina pode armazenar constitui outra limitação. Apesar da evolução do computador, o limite de informação armazenada não é infinito. Para se estudar as propriedades associadas às diferentes configurações do sistema é necessário armazenar informação. Esta pode dizer respeito às propriedades do sistema e/ou aos graus de liberdade de cada partícula. O número de partículas e os graus de liberdade considerados em cada sistema condicionam a maior parte da quantidade de informação armazenada pela máquina.

Ainda na área das limitações, temos o método de gerar números aleatórios. A utilização de números aleatórios, característica do método, requer técnicas próprias. Alguns sistemas físicos podem ser utilizados para a geração de uma sequência de números aleatórios; por exemplo, o tempo entre cada contagem de um decaimento radioactivo ou os números gerados por uma roleta. A demanda de números aleatórios, nas aplicações de Monte Carlo, exigem técnicas rápidas de os gerar e de prática utilização. Criaram-se algoritmos que permitem gerar números que aparentemente não apresentam qualquer relação entre si. Esses métodos, conhecidos como geradores de números aleatórios, utilizam regras determinísticas na geração dos números, pelo que haverá sempre alguma correlação entre os números criados. Por isso, os números gerados por esta técnica são pseudo-aleatórios.

Por uma questão de simplicidade, deste ponto em diante denominaremos os números gerados por técnicas computacionais de aleatórios.

Um gerador de números aleatórios de má qualidade induz erros sistemáticos nos resultados obtidos. O gerador terá que ser capaz de produzir uma sequência de números com uma determinada distribuição (uniforme, Gaussiana, ...), com a menor correlação possível entre estes, e cujo período (isto é, a sequência máxima de números aleatórios até que se repita novamente) seja o mais longo possível. A análise estatística será tanto melhor (médias, cumulantes, etc.) quanto menor a correlação entre os números gerados.

Os pontos enumerados anteriormente são exemplos de potenciais fontes de erros sistemáticos que devem ser controlados de modo a não influenciar a qualidade dos resultados do estudo. Outros erros sistemáticos são devidos ao tamanho finito do sistema que desvia constantemente o resultado obtido do esperado no limite termodinâmico e que, tal como já tínhamos dito, é um assunto que não será aqui debatido.

Os resultados obtidos pelo método de Monte Carlo são também afectados pelos erros de natureza estatística. Estes resultam do facto dos estudos computacionais serem realizados com um número finito de amostras e com modelos de dimensões finitas, que devem ser controlados. Diferentes amostras, que seguem diferentes sequências de números aleatórios, não reproduzem os mesmos resultados, conduzem antes a uma diferente configuração do sistema.

Em teoria, os erros estatísticos podem ser tão pequenos quanto o pretendido. No entanto, as limitações computacionais não nos permitem tal pretensão. Numa dada investigação, podemos nos questionar qual será o factor mais proveitoso para a nossa investigação, de modo a diminuir as flutuações estatísticas: aumentar o tamanho do sistema ou o número de amostras? A resposta depende não só das condições disponíveis em termos computacionais, mas também do tipo de propriedade a estudar no sistema, pois os erros estatísticos de cada propriedade podem não ser igualmente influenciáveis por ambos factores. O aumento do tamanho do sistema é limitado à quantidade de informação que a máquina pode armazenar e pelo tempo disponível para a computação. O aumento do

tamanho do sistema faz crescer o tempo de computação, porque o número de graus de liberdade analisados é maior, pelo que a sua computação exige um maior número de operações. O aumento do número de amostras apenas condiciona o tempo de computação. Há flutuações que não podem ser eliminadas - estas são características dos sistemas em estudo [67]. Por exemplo, no modelo de Ising, a susceptibilidade magnética, que mede as flutuações da magnetização média. Este tipo de propriedades converge para um valor que deve ser estimado.

Os dois capítulos anteriores apresentaram o suporte do presente trabalho, cujo objectivo, recorde-se, é a formação de filmes em monocamada de colóides em substratos funcionalizados. Nos capítulos seguintes, descreveremos a metodologia da investigação desenvolvida e apresentaremos os resultados obtidos.

Capítulo 4

Crescimento de filmes de monocamada de nanopartículas em substratos regulares

4.1 Modelo

Um dos objectivos desta tese é o estudo do crescimento de filmes-finos de nanopartículas em monocamada. A formação destes decorre da adsorção de partículas numa superfície sólida. De acordo com a razões apresentadas na Sec. 1.2, optámos por uma descrição do sistema físico recorrendo ao modelo de *adsorção sequencial aleatória*, RSA. Nesta versão do modelo, descrevemos os substratos como uma superfície a duas dimensões. Consideramos a deposição de partículas de dimensões muito superiores às das partículas que constituem o substrato. Deste modo, assumimos uma descrição da adsorção das partículas no contínuo, isto é, os locais não são constituídos por um conjunto discreto de pontos.

Descrevemos o processo de transporte das partículas até ao substrato como estocástico, Sec. 2.2. Para a sua descrição probabilística, assumimos que o processo de deposição consiste nas partículas chegarem a qualquer posição com igual probabilidade e com um fluxo constante. Consequentemente, o local onde cada partícula tenta a deposição é

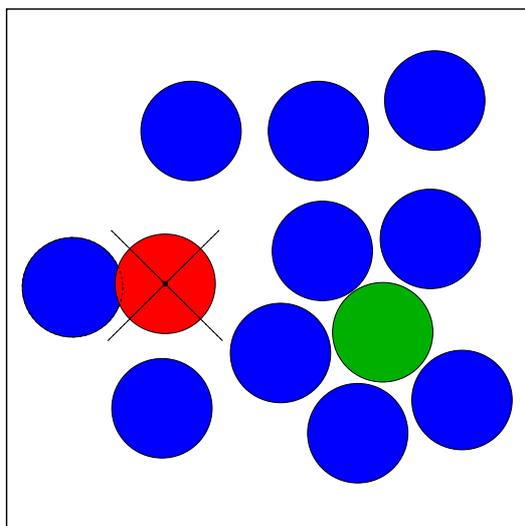


Figura 4.1: Interação por exclusão de volume.

escolhido de acordo com uma distribuição uniforme de probabilidades sobre toda a área do substrato.

A interação entre as partículas está limitada ao seu próprio volume. Não consideramos interações de longo alcance. A Fig. 4.1 ilustra este tipo de interação; nela observamos que a adsorção será proibida se a partícula se sobrepuser a alguma das partículas previamente adsorvidas no substrato. Neste contexto, as partículas são consideradas rígidas.

Consideramos a adsorção irreversível, i. é., depois de adsorvidas, as partículas não difundem nem desadsorvem do substrato. Esta consideração corresponde a situações em que a escala temporal na qual ocorre a difusão e a desadsorção das partículas na superfície é muito superior à escala temporal do nosso estudo. Para sistemas descritos por este tipo de adsorção, ou seja, sem difusão ou desadsorção, a sua evolução caracteriza-se por decorrer em condições de fora de equilíbrio, Sec. 2.3. A dinâmica dos processos estocásticos pode ser determinada através da equação mestra, eq. 2.2; porém, em condições de fora de equilíbrio, essa opção revela-se intratável para o nosso modelo. O modo como aproximamos o processo de adsorção e as interações entre as partículas é adequado para

obter o conhecimento da sua dinâmica.

A adsorção decorrerá até que não exista nenhuma área no substrato capaz de acomodar mais uma partícula. As partículas já adsorvidas bloqueiam a adsorção de novas partículas em todo o substrato. As partículas apenas se ligam ao substrato e não umas às outras, o que conduz à formação de filmes em monocamada [70]. Com esta configuração, o sistema atinge a cobertura limite, $\theta(\infty)$. A ilustração dum sistema nesta configuração foi feita na Fig. 1.4.

Todas as características do modelo por nós estudado evidenciam a sua simplicidade, onde os factores presentes são de natureza geométrica. Embora exista uma substancial literatura para a situação em que todas as partículas são de igual tamanho [1, 11, 71, 72], a monodispersividade dos tamanhos das partículas é difícil de ser obtida experimentalmente [2], pelo que a inclusão duma distribuição de tamanhos das partículas torna o modelo mais realista e permite comportamentos mais ricos. No nosso modelo, as partículas que tentam a deposição assumem a forma de discos. A consideração de partículas esféricas com dispersão tamanhos levaria a que as partículas de menores dimensões pudessem ficar acomodadas debaixo das de maiores dimensões [73]. Contudo, a aproximação entre estas duas geometrias das partículas estará dentro dos limites experimentais. Propomos uma distribuição Gaussiana truncada, porque os valores extremos não são obtidos experimentalmente [37, 38]. A probabilidade dos raios das partículas que tentam a adsorção segue a função de distribuição,

$$P(r)dr = \begin{cases} 0, & r < r_{\text{mín}} \\ A \exp \left[-\frac{(r-r_m)^2}{2\sigma^2} \right] dr, & r_{\text{mín}} < r < r_{\text{máx}} \\ 0, & r > r_{\text{máx}} \end{cases}, \quad (4.1)$$

em que r_m , $r_{\text{máx}}$ e $r_{\text{mín}}$ são respectivamente o valor médio, máximo e mínimo do raio que as partículas podem assumir, σ é o desvio padrão e A é o factor de normalização. Neste modelo, os valores limites diferem 2σ do valor médio. Tomamos, sem perda de generalidade, o valor do raio médio das partículas como a unidade. Os raios máximo e

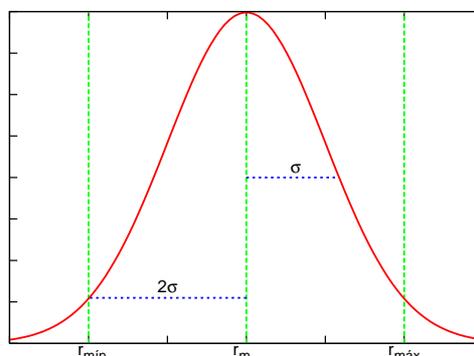


Figura 4.2: Distribuição Gaussiana truncada.

mínimo definem a truncagem da distribuição de tamanhos das partículas. Estes dependem da dispersão da distribuição considerada, mas através da presente definição asseguramos que é sempre considerada 95,45% de toda a área da distribuição Gaussiana, qualquer que seja a dispersão dos tamanhos das partículas, Fig. 4.2.

Realizou-se um estudo computacional com base no método de Monte Carlo Cinético, descrito na Sec. 3.3. Estudar a cobertura limite e a aproximação a esta para tempos assintóticos é uma tarefa computacionalmente intensa, em termos do tempo de computação necessário. Na busca de resultados, recorreram-se a algoritmos [72, 74] que eram insuficientes para uma descrição completa do sistema, e que foram otimizados ou para a determinação da cobertura limite, ou para o estudo da evolução temporal da cobertura.

Para este estudo, utilizámos um algoritmo capaz dum aumento significativo da eficiência, relativamente ao método ingénuo de tentativa e erro. Como as interações entre as partículas são de curto alcance, este algoritmo utiliza uma lista de vizinhos para limitar o teste de adsorção apenas aos mais próximos. Para tal, uma malha virtual de células quadradas sobre o substrato, Fig. 4.4 (a), serve para o mapeamento da área do substrato, tornando a localização dos vizinhos mais próximos eficiente. A dimensão destas células nunca é superior ao valor do raio mínimo das partículas presentes no sistema. Deste modo, podemos garantir que em qualquer uma das células virtuais, vizinhas a uma dada célula virtual onde a partícula tenta a adsorção, só existe o centro duma única partícula.

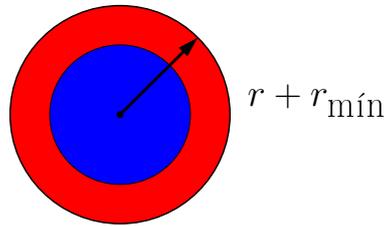


Figura 4.3: Área do substrato excluída à adsorção de novas partículas.

O segundo ponto da otimização do algoritmo baseia-se num teste, após a adsorção duma partícula, que permite classificar as células virtuais como livres, ocupadas ou bloqueadas. Este teste tem como base o facto da interacção das partículas ser do tipo exclusão de volume. Devido às partículas apresentarem dispersão de tamanhos, a deposição com êxito duma partícula exclui uma área do substrato para a adsorção do centro duma nova partícula, no valor de $\pi (r + r_{\text{mín}})^2$, Fig. 4.3. Deste modo, a adsorção das partículas exclui uma área disponível para adsorção superior à área das partículas, Fig. 4.4 (b). As células são classificadas de ocupadas, quando dentro destas ocorreu a adsorção do centro duma partícula. As células serão classificadas de bloqueadas quando, devido à interacção por exclusão de volume entre as partículas, é impossível ocorrer a adsorção do centro duma nova partícula. Quando as células são classificadas de livres significa que existe alguma área da célula virtual onde ainda possa ocorrer a adsorção de uma nova partícula. As células classificadas de ocupadas ou bloqueadas são removidas da lista onde apenas constam células classificadas como livres, Fig. 4.4 (c). A criação e actualização constante desta lista de células livres é a base deste segundo ponto do aumento da eficiência do algoritmo. Para a sua concretização, limitamos a escolha do lugar no substrato onde a próxima partícula tentará a adsorção apenas às células presentes nesta lista. A selecção das células livres é feita de acordo com uma distribuição uniforme sobre esta lista, conduzindo à uniformidade das tentativas de deposição sobre a superfície. Todas as tentativas de adsorção em células onde é garantido que exista sobreposição entre os volumes das partículas não são realizadas.

Como terceiro e último ponto de suporte à eficiência do algoritmo, utiliza-se um método

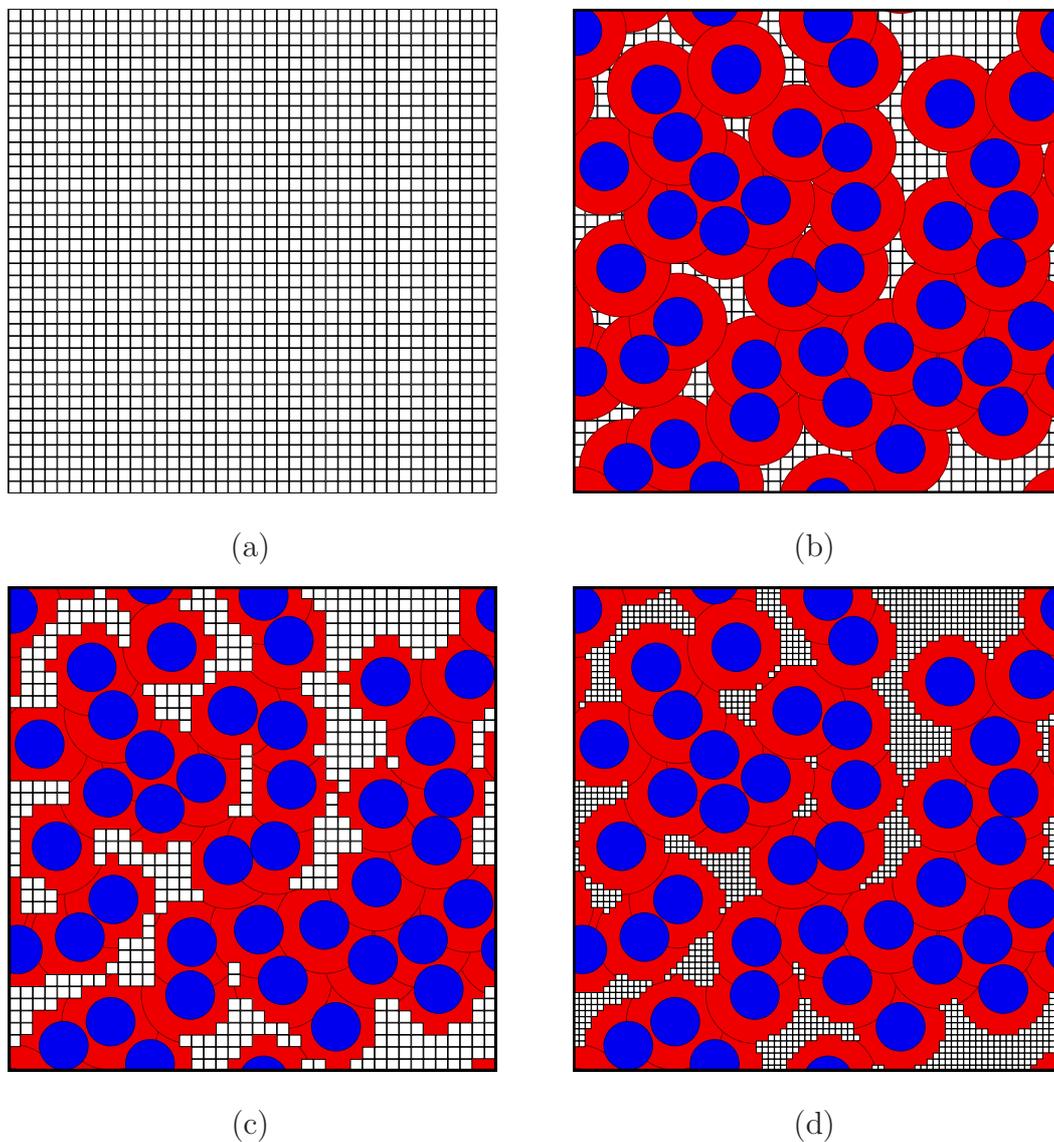


Figura 4.4: Células virtuais num substrato limpo, (a). Área disponível para a adsorção após deposição de 40 partículas, (b). Células virtuais classificadas de livres antes, (c), e após a iteração da malha virtual, (d). Condições de fronteira periódicas aplicadas na horizontal e na vertical, num substrato de dimensão linear de 20 vezes o diâmetro da partícula.

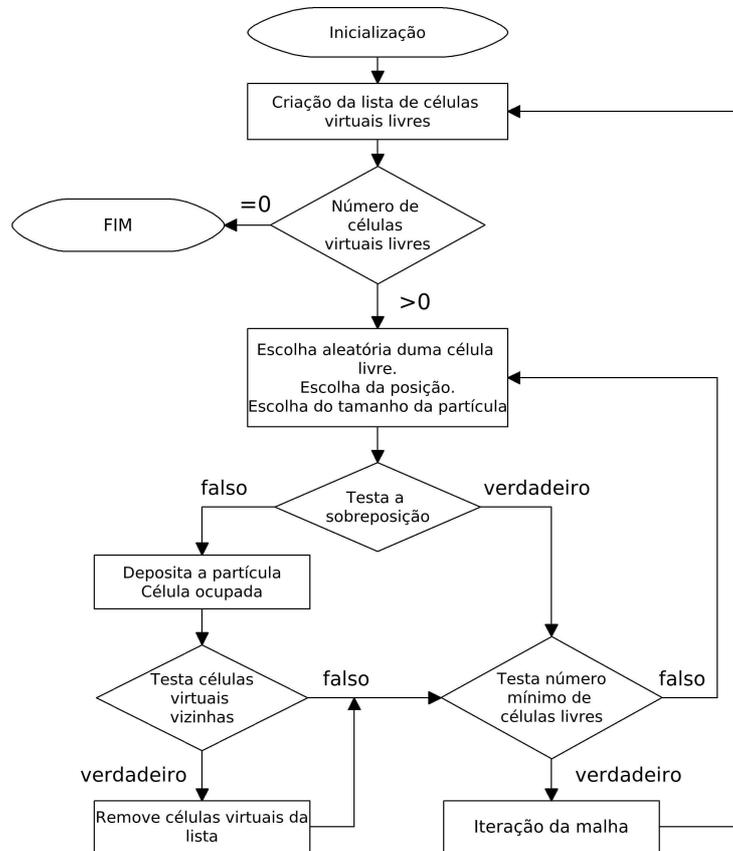


Figura 4.5: Esquema de funcionamento do algoritmo.

que reescala a dimensão das células da malha virtual, sempre que o número das células livres seja inferior a um pré-determinado número destas. Denominamos este passo de iteração da malha. Após a iteração da malha, as células virtuais, agora com um quarto da sua área, são novamente classificadas como livres, ocupadas ou bloqueadas, Fig. 4.4 (d). Pelo facto de se diminuir a área de cada célula, aumenta-se a fracção de área disponível em cada uma para a adsorção de novas partículas. Deste modo, aumentaremos a taxa de acontecimentos de adsorção com sucesso. O algoritmo permite a repetição da iteração da malha num número de vezes adaptável, tendo em consideração o sistema em estudo. A operacionalização e sequencialização de todo o algoritmo processa-se de acordo com o esquema da Fig. 4.5.

Podemos classificar este algoritmo como orientado para acontecimentos com sucesso. Diminuir o número de eventos sem sucesso leva a um aumento da eficiência do algoritmo. Este método torna-se ainda mais eficiente à medida que o sistema se aproxima do estado de cobertura limite, onde o número de eventos sem sucesso tenderia a aumentar numa implementação ingénua do mesmo. Assim, a eficiência do presente algoritmo aumenta em função do aumento da cobertura do substrato face a um algoritmo ingénuo de tentativa e erro.

A cobertura limite é atingida quando o número de células livres é zero. Nesta situação, não existe nenhuma área do substrato capaz de adsorver uma partícula sem que esta se sobreponha a outras previamente adsorvidas. Quanto mais próximo deste limite, mais morosa se torna a simulação computacional. No algoritmo, está prevista a possibilidade de concluir a simulação antes de se ter atingido o valor limite de cobertura, ou seja, antes de todas as células terem sido ocupadas ou bloqueadas. Em qualquer simulação computacional, pondera-se os custos e benefícios do tempo de simulação utilizado. Pode haver benefício em finalizar a simulação quando o acréscimo da exactidão no valor de cobertura não supera a penalização no tempo de simulação. Mais detalhes sobre o algoritmo podem ser encontrados em [75].

Estudámos o crescimento de filmes em monocamada e as suas propriedades no estado de cobertura limite. A área ocupada pelas partículas adsorvidas, o modo como estão distribuídas pelo substrato e a distribuição de tamanhos que apresentam permitem descrever a morfologia do filme depositado. Para compreender melhor o crescimento destes filmes, estudámos a evolução temporal destas características.

Tratando-se de um estudo baseado em simulações computacionais, poderíamos ser tentados a analisar o tempo da simulação, mas este não tem relação com o tempo real de qualquer experimentação, nem é intrínseco ao modelo em estudo. Este tempo da simulação computacional está antes relacionado com a dimensão do sistema analisado, a performance dos computadores e a eficiência dos algoritmos.

Recorremos ao método de Monte Carlo cinético, Sec. 3.3, para obter uma aproximação

à real dinâmica do sistema. Portanto, é necessário associar a medição do tempo com acontecimentos que sejam característicos do modelo. Atendendo ao modelo utilizado (o de RSA), só é possível considerarmos a tentativa de adsorção. Parece-nos natural definir esta unidade em termos do número de partículas necessárias para cobrir toda a área do substrato tendo em consideração o valor médio do raio destas, $L^2/\pi r_m^2$. Deste modo, a sua relação com o tempo real está dependente de medições experimentais observáveis, como por exemplo, o fluxo de partículas para o substrato. Numa implementação ingénua de tentativa e erro, o *relógio* da simulação conta o tempo entre cada tentativa de deposição pelo valor $\pi r_m^2/L^2$, em que L^2 é a área do substrato, mesmo que a adsorção da partícula falhe.

Num algoritmo onde se rejeitam implicitamente parte dos acontecimentos sem sucesso, o intervalo de tempo entre cada tentativa de adsorção terá que ser considerado de forma apropriada. O algoritmo só contabiliza as partículas que tentam adsorção na área disponível no substrato - definida pela área total das células virtuais livres, A , Fig. 4.4 (c) e (d). Para se compreender o valor do incremento temporal entre cada tentativa de adsorção, consideremos $P(\Delta t)$, que representa a probabilidade de nenhuma partícula ter tentado adsorção na área A , no intervalo de tempo Δt , após última tentativa de adsorção nessa área. A probabilidade dos acontecimentos terem ocorrido fora da área A no intervalo $[\Delta t + dt]$, é dada pela probabilidade,

$$P(\Delta t + dt) = P(\Delta t) - P(\Delta t)Rdt , \quad (4.2)$$

em $(1 - Rdt)$ representa a taxa da partícula não ter tentado adsorção na área A , no intervalo dt . Resolvendo a equação anterior,

$$P(\Delta t) = \exp(-R\Delta t) , \quad (4.3)$$

Calculamos o incremento temporal entre duas tentativas de adsorção na área disponível, gerando a probabilidade $P(\Delta t)$ através dum número aleatório, ξ , no intervalo $]0, 1]$

com distribuição uniforme vindo,

$$\Delta t = -\frac{1}{R} \ln(\xi) , \quad (4.4)$$

em que R representa a taxa de partículas que tentam adsorver na área A . Assim, $1/R = \pi r_m^2/A$, já que o número de tentativas de adsorção em A é proporcional a A/L^2 e o tempo por cada tentativa é $\pi r_m^2/L^2$. O incremento temporal entre cada tentativa passa a ser dado por,

$$\Delta t = -\frac{\pi r_m^2}{A} \ln(\xi) . \quad (4.5)$$

4.2 Resultados

Nesta secção, os resultados que apresentamos dizem respeito ao crescimento de filmes finos de monocamada em substratos regulares. Desenvolvemos o estudo de acordo com as condições expostas de seguida. Seguindo o modelo de RSA, considerámos que os substratos se encontram inicialmente limpos e que revelam uma homogeneidade de interacção com as partículas em toda a sua área (substratos regulares). Os substratos dos sistemas estudados têm uma dimensão linear de 1024 unidades do diâmetro médio das partículas. As partículas que se depositam sobre o substrato exibem distribuição de tamanhos Gaussiana, com valores da dispersão desde $10^{-5}\%$ até 20% . Foram aplicadas condições de fronteira periódicas, descritas na Sec. 3.4, tanto na horizontal como na vertical. Com esta opção, diminuimos os efeitos de se simular sistemas de tamanho finito e assim conseguir uma melhor aproximação ao correspondente sistema físico. Para cada estimativa das propriedades estudadas, efectuámos 100 simulações independentes do sistema.

No problema específico deste capítulo, procurámos compreender a importância que a distribuição de tamanhos das partículas tem nas características finais do filme e na cinética da formação dos mesmos. Começámos o estudo pela caracterização da cobertura limite, $\theta(\infty)$, da distribuição dos raios das partículas adsorvidas e da função de correlação

entre pares.

A cobertura limite atinge-se quando o sistema já não possui nenhuma área suficientemente grande para adsorver mais nenhuma partícula. Medimos a cobertura limite pela fracção de área do substrato coberta pelas partículas adsorvidas,

$$\theta(\infty) = \frac{\pi \sum_{i=1}^n r_i^2}{L^2} \quad , \quad (4.6)$$

em que n representa o número de partículas adsorvidas até atingir a cobertura limite e r_i o raio de cada partícula adsorvida. A estimativa de $\theta(\infty)$ é obtida através da ponderação dos resultados obtidos nas diferentes amostragens do sistema. Assumindo que o sistema tem igual probabilidade de atingir qualquer uma das possíveis configurações na situação limite, a estimativa será obtida pela média aritmética dos diferentes resultados obtidos para $\theta(\infty)$,

$$\langle \theta(\infty) \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \theta_i(\infty) \quad . \quad (4.7)$$

Para estudarmos a influência da dispersão dos tamanhos das partículas, estimámos este valor para diferentes valores de dispersão.

Verificámos que a eficiência da cobertura limite do sistema aumenta com a dispersão dos tamanhos, Fig. 4.6. Esta dependência já tinha sido observada nos intervalos de valores de dispersão inferiores [37], ou para outro tipo distribuição de tamanhos [38]. O nosso estudo é inovador por estimar esta propriedade para sistemas cujas partículas seguem uma distribuição Gaussiana de tamanhos, mesmo para valores consideráveis da dispersão dos tamanhos, com uma qualidade muito satisfatória dos resultados. Refira-se que o erro associado à medição da cobertura limite é três ordens de grandeza menor que o valor da cobertura. Discutiremos os possíveis erros associados mais adiante nesta secção.

Continuando a análise da variação da cobertura limite com a dispersão, podemos visualizar o seu aumento com recurso a algumas imagens de sistemas com diferentes

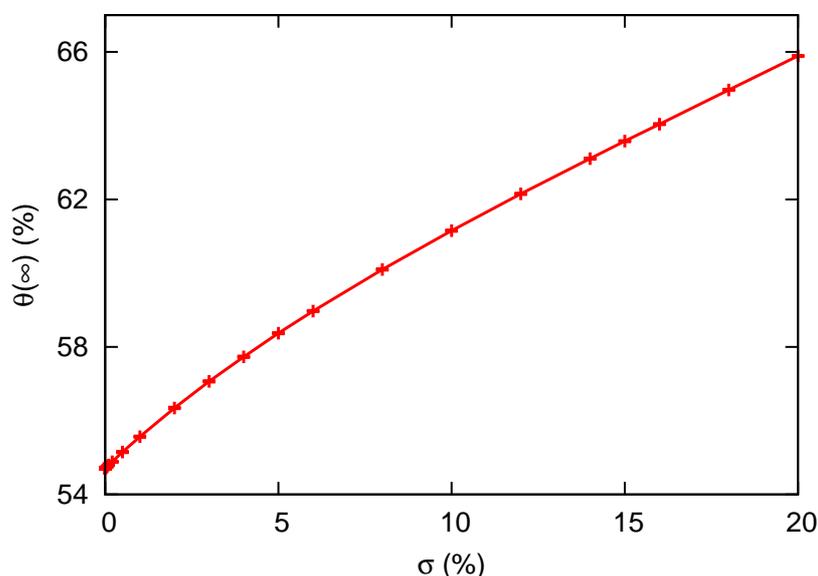


Figura 4.6: Cobertura limite (%) em função da dispersão dos tamanhos com barras de erro.

valores da dispersão dos tamanhos das partículas, Fig. 4.7. Verificamos que o aumento da dispersão aumenta o valor de $\theta(\infty)$, pela observação da menor quantidade de área livre nos substratos. Este aumento da eficiência da cobertura limite com a dispersão deve-se ao aumento do número de partículas de menor raio que são adsorvidas. Aumentando a dispersão, as áreas livres são cada vez de menores dimensões, já que cada vez é menor o tamanho que as partículas podem assumir. Pela análise da distribuição do tamanho das partículas adsorvidas na superfície, Fig. 4.8, podemos constatar este efeito. Também se verifica que quanto maior for a dispersão dos tamanhos, maior é o favorecimento da adsorção das partículas de menores dimensões.

Para interpretarmos a morfologia do filme depositado sobre o substrato, medimos a função de distribuição das distâncias, x , entre pares de partículas adsorvidas, quando o sistema atinge a cobertura limite. Esta função dá a densidade das distâncias entre centros de duas partículas por unidade de área. Pela aplicação de condições de fronteira periódicas, existe a necessidade de limitar a procura de partículas vizinhas até uma determinada distância máxima, X . Consideremos a probabilidade de encontrarmos o centro de um

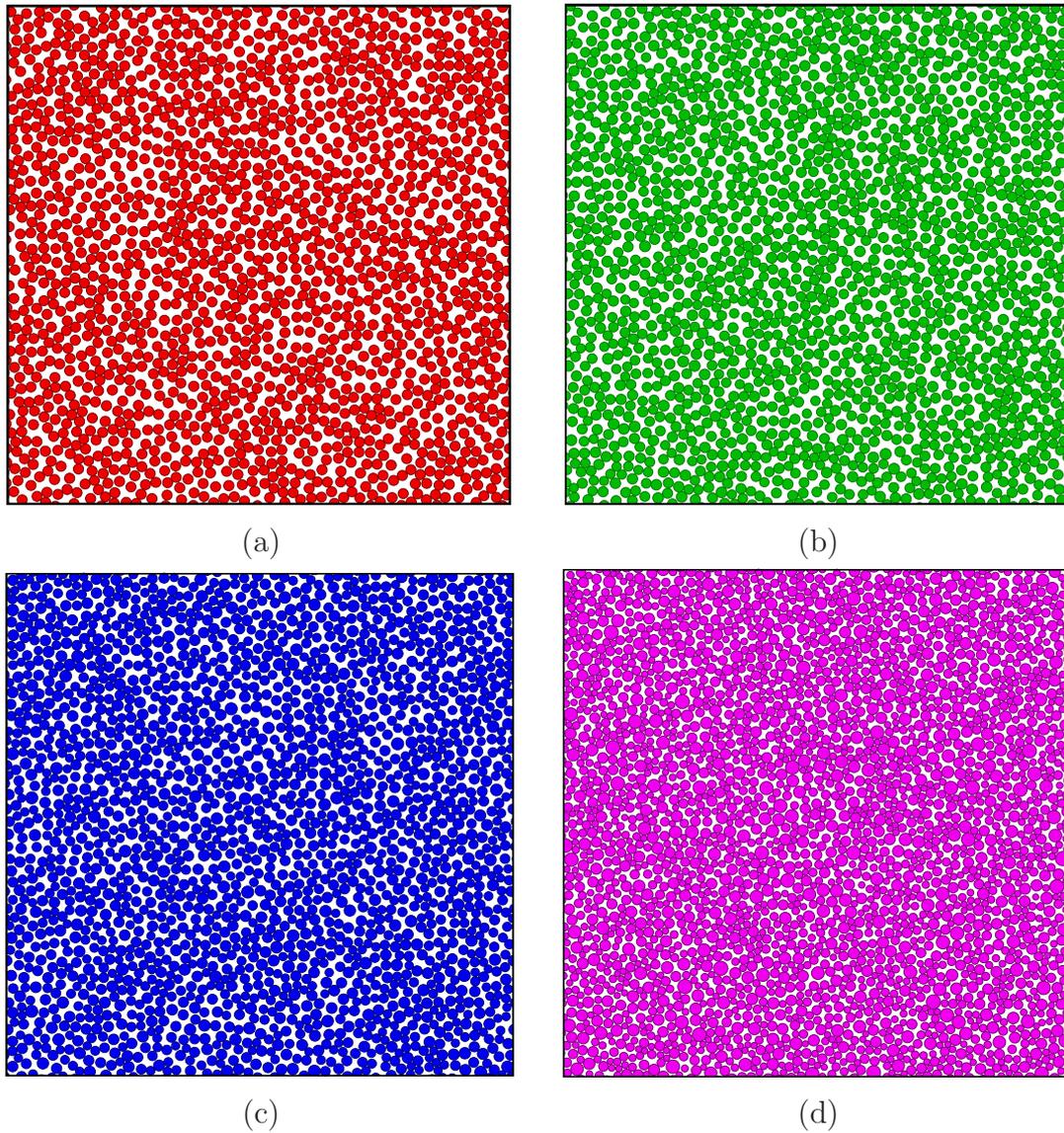


Figura 4.7: Estado de cobertura limite para sistemas de dimensão linear $100r_m$ e com partículas com diferentes dispersões de tamanhos, (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 20%. Condições de fronteira periódicas aplicadas na horizontal e na vertical.

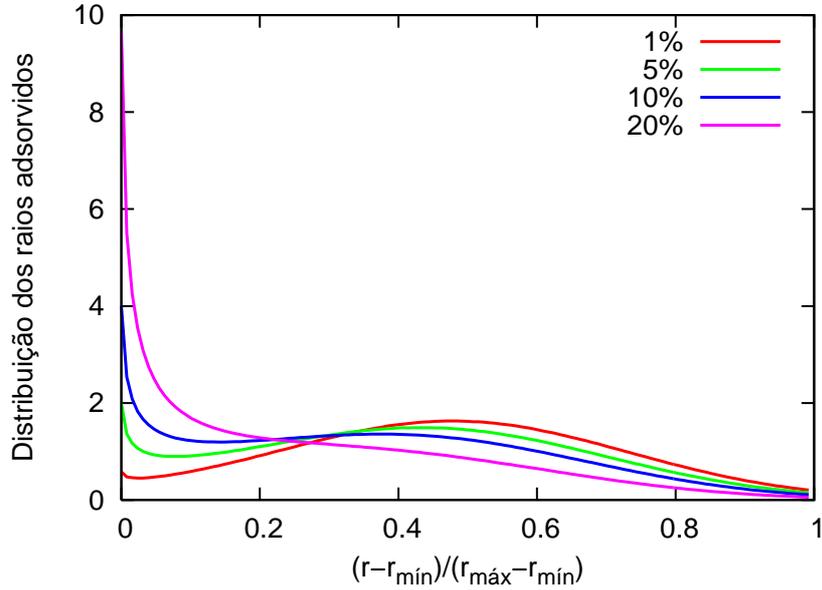


Figura 4.8: Distribuição dos raios das partículas adsorvidas para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas.

vizinho dentro de um intervalo de distância $[x, x + dx]$, $G(x)$, dada por,

$$G(x) = \frac{\text{número de partículas encontradas entre as distâncias } x, x + dx}{xdx(\text{número total de partículas encontradas até à distância } X)}. \quad (4.8)$$

Deste modo, garantimos a normalização de $G(x)$,

$$\int_0^X G(x)xdx = 1. \quad (4.9)$$

Aprofundámos o nosso conhecimento sobre a influência da dispersão na morfologia, comparando o comportamento da distribuição das distâncias entre pares de partículas em sistemas com diferentes dispersões, Fig. 4.9. A distância entre as partículas, x , é adimensional; torna-se mais fácil a leitura dos resultados obtidos para distribuição das distâncias se as medirmos em unidades reduzidas do diâmetro da partícula média da distribuição Gaussiana truncada. O pico mais pronunciado regista-se para a distância

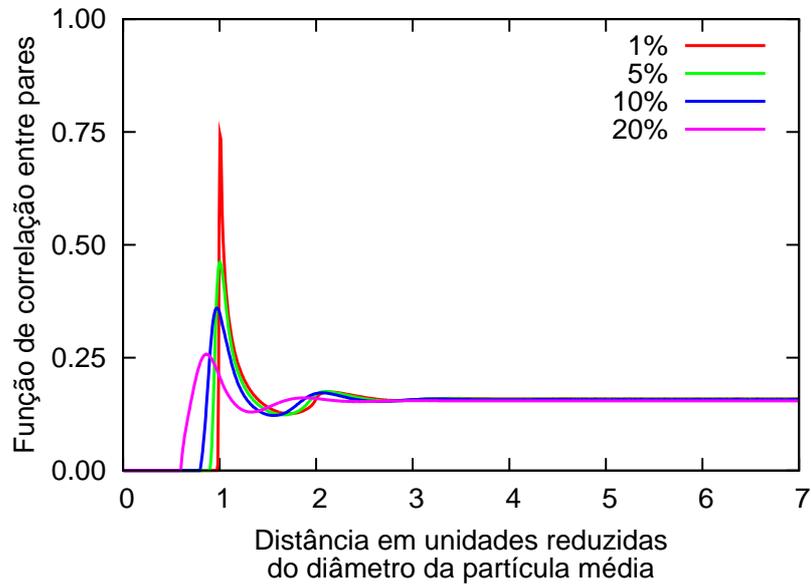


Figura 4.9: Função de correlação entre pares para diferentes dispersões dos tamanhos das partículas.

de valor unitário, correspondente ao primeiro vizinho. Relembramos que, para o caso de sistemas com partículas sem dispersão, caso monodisperso, este pico caracteriza-se por uma divergência logarítmica na singularidade de contacto entre as partículas. Esta ordem desvanece-se para distâncias superiores, o que implica uma estrutura desordenada do filme a longas distâncias. Existe apenas uma ordem local até ao primeiro vizinho. O aumento da dispersão dos tamanhos das partículas traduz-se num alargamento do pico (para a distância de um diâmetro da partícula média), o que representa um aumento da dispersão das distâncias aos centros dos primeiros vizinhos. O aumento da dispersão diminui o grau da ordem local.

Os resultados até aqui apresentados descrevem a morfologia dos depósitos formados numa situação particular, a configuração limite. A qualidade destes resultados é influenciada pela metodologia adoptada para atingir as configurações limites. Já discutimos possíveis fontes de erros na Sec. 3.5, embora de uma forma genérica. Por um lado, temos erros estatísticos que resultam do facto dos sistemas estudados serem finitos, bem como o número de amostras realizadas. Por outro lado, temos fontes de erros sistemáticos, como

as dimensões finitas do sistema e o algoritmo. As dimensões dos sistemas estudados são suficientemente grandes para que os efeitos da dimensão finita deste serem pouco significativos [75]. A fonte de erro que pode ser mais significativa está relacionada com o próprio algoritmo. Aquando da descrição deste, na secção anterior, referenciámos uma opção de concluir a simulação antes de ser ter atingido a configuração limite. Nesse momento, dissemos que resulta de um balanço entre a exactidão do resultado obtido e o tempo de computação. Em sistemas com partículas que apresentam uma distribuição Gaussiana truncada de tamanhos, considerando valores de dispersão consideravelmente elevados, atingir a configuração limite consumiria muito tempo de computação. Na aproximação a esta configuração, são poucas as áreas ainda disponíveis para adsorção, aumentando o número de tentativas até um acontecimento com sucesso. A esta dificuldade acresce o facto de as partículas que ainda possam ser adsorvidas serem as que têm menor probabilidade de difundir até ao substrato, isto é, as de menores dimensões.

Assumimos que, por vezes, a simulação não chega ao estado de cobertura limite. Nesta situação, o número de células virtuais livres ainda não é nula. Embora não tendo atingido a situação limite (onde deixa de haver adsorção de mais partículas no substrato porque não há áreas livres suficientemente grandes), o nosso algoritmo permite-nos saber qual o número de células que continuam classificadas como livres. Qual o significado físico deste número de células livres? Existem vários pontos que dificultam a interpretação desta quantidade. Para a podermos quantificar na estimativa do desvio do valor da cobertura limite, exige-se a definição de limites quanto ao número de partículas e quanto às suas dimensões. Quantas partículas faltaram ser adsorvidas para que se atinja a cobertura limite? Considerar que são tantas as partículas quantas as células livres, será um limite superior. Recordamos que a dimensão das células da malha é tal que apenas pode existir um centro de partícula adsorvida em cada uma. No entanto, se as células que permaneceram como livres forem vizinhas, a adsorção de uma partícula pode bloquear a adsorção em mais do que uma célula livre. Consequentemente, a consideração inicial quanto ao número de partículas que ainda podem ser adsorvidas é um limite superior.

Relativamente à dimensão de cada uma destas células, assumimos como limite superior o raio médio das partículas adsorvidas pelo sistema até ao momento do final da simulação. Tal opção prende-se com o facto de não conseguirmos precisar o tamanho exacto de cada partícula que ainda caberia no sistema. A utilização do valor médio da distribuição dos tamanhos das partículas induziria um erro maior e menos aproximado do valor correcto.

Com a definição destes dois limites, podemos estimar quantitativamente o valor do erro sistemático no valor da cobertura limite. Podemos definir a fracção de superfície que, no máximo, ainda poderia ser coberta como cobertura remanescente θ_r . A sua estimativa é dada pela equação,

$$\langle \theta_r \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \frac{Cl_i \pi \langle r \rangle_i^2}{L^2}, \quad (4.10)$$

em que Cl representa o número total de células livres para adsorção.

Observámos que a cobertura remanescente influencia menos o valor da cobertura limite estimada do que o desvio padrão do valor obtido, Fig. 4.10. Para melhorarmos a qualidade dos resultados obtidos, teríamos que diminuir os erros estatísticos, antes de se aumentar a eficiência do algoritmo para chegar à cobertura limite. Como opções para a diminuição dos erros estatísticos temos o aumento do número de amostras ou o aumento do tamanho dos sistemas. A dimensão dos sistemas simulados requereu uma quantidade da informação a armazenar no limite das máquinas de computação utilizadas. Dada a limitação, não poderíamos desenvolver o estudo para dimensões superiores de interesse. Apenas nos restava a opção de aumentar o número de amostras. Este factor teria como consequência o aumento do tempo de computação. A qualidade dos resultados é suficiente, o erro associado à medição da cobertura limite é três ordens de grandeza inferior ao valor. Estudos anteriores [37, 38] não apresentam esta informação. Podemos estender a descrição qualitativa dos erros às outras estimativas apresentadas para descrever a estrutura dos filmes na configuração limite - distribuição do tamanho das partículas adsorvidas e das distâncias entre pares. Comparando estes últimos resultados com os presentes nos estudos supracitados, parece-nos que as configurações obtidas para o mesmo tipo de distribuição

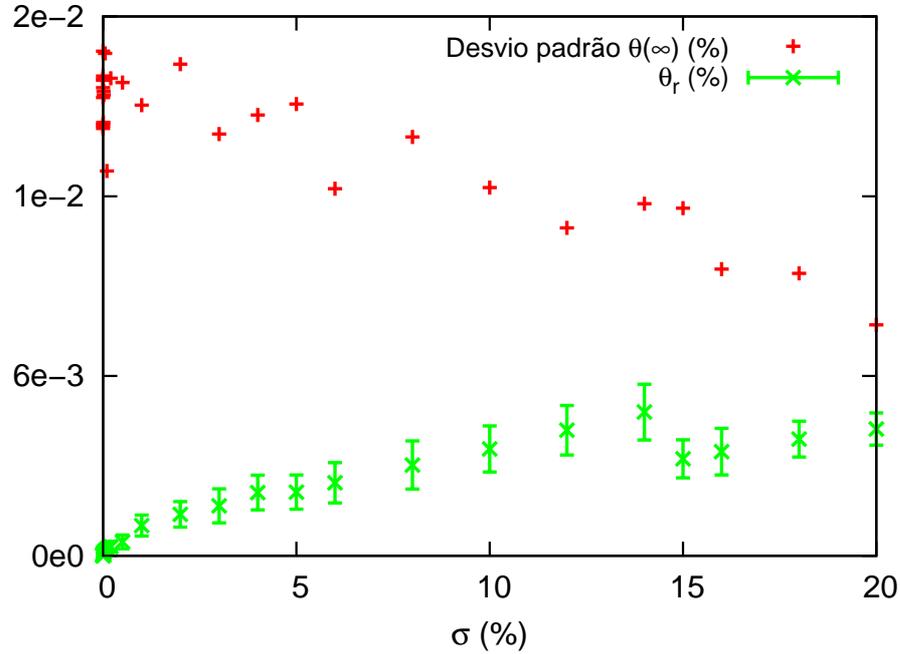


Figura 4.10: Desvio padrão e cobertura remanescente com barras do desvio padrão associado em função da dispersão dos tamanhos das partículas.

de partículas estão significativamente mais próximas das configurações limites.

Outro assunto de interesse a esta investigação é a cinética que conduz à formação dos filmes. O estudo da cinética do sistema foi feito através das estimativas temporais do observável cobertura. Para um dado tempo, $\theta(t)$ será dado por,

$$\theta(t) = \frac{\pi \sum_{i=1}^{n(t)} r_i^2}{L^2}. \quad (4.11)$$

Para um determinado nível de amostragem do sistema, a estimativa temporal será determinada através da equação,

$$\langle \theta(t) \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \mathcal{O}_i(t). \quad (4.12)$$

Verificámos, tal como previsto [37, 38, 36], que a evolução temporal da aproximação

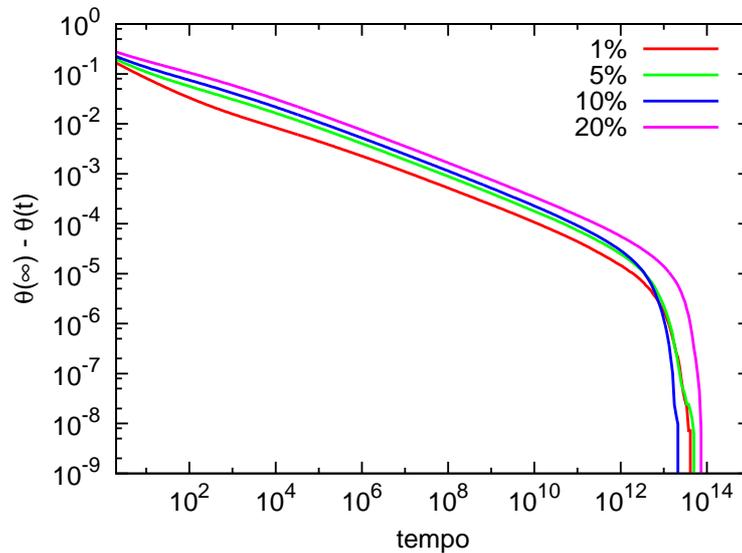


Figura 4.11: Evolução temporal da aproximação da cobertura ao valor limite para valores mais elevados de dispersão dos tamanhos das partículas.

da cobertura ao seu valor limite segue a seguinte dependência, $\theta(\infty) - \theta(t) \sim t^{-\frac{1}{3}}$, para partículas que exibem distribuição Gaussiana de tamanhos, Fig. 4.11. Observa-se que, mesmo para baixos valores da dispersão, Fig. 4.12, nos tempos finais este comportamento é recuperado, contrariando estudos anteriores [37]. No entanto, para tempos iniciais, o comportamento da aproximação da cobertura ao seu valor limite é semelhante ao caso de sistemas sem dispersão de tamanhos das partículas, isto é, com o valor do expoente da lei de potência de $-\frac{1}{2}$.

Nas Fig. 4.11 e 4.12, observa-se que a transição para outro regime cinético, caracterizado pelo valor do expoente de $-\frac{1}{3}$, ocorre cada vez mais tarde para valores superiores da dispersão. É pertinente o estudo do tempo característico, t_c , da transição para o regime cinético de tempos finais. Compilámos o resultados na Tab. 4.1.

Através da Fig. 4.13, verificamos que t_c escala com a dispersão em lei de potência,

$$t_c \sim \sigma^{-1.89} . \quad (4.13)$$

Esta dependência é apenas válida no intervalo de dispersão presente na Tab. 4.1. O

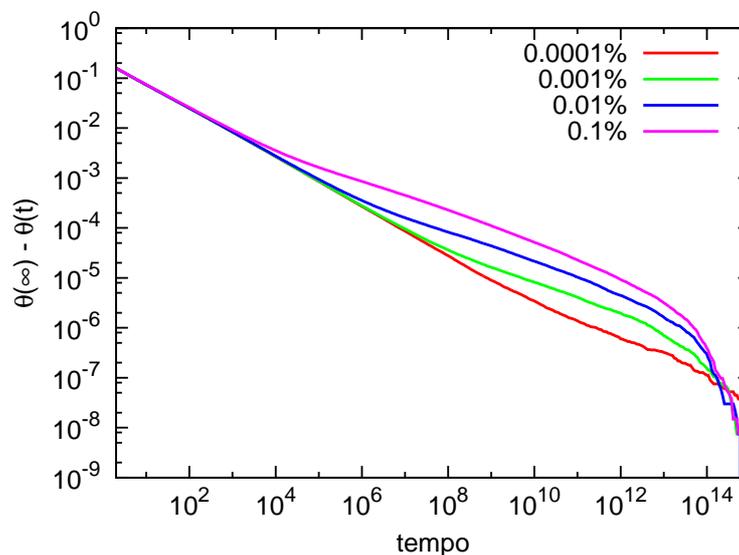


Figura 4.12: Evolução temporal da aproximação da cobertura ao valor limite para valores mais baixos de dispersão dos tamanhos das partículas.

Tabela 4.1: Valores do tempo característico de transição entre os dois regimes cinéticos para diferentes valores da dispersão.

σ (%)	t_c
5×10^{-5}	4.80×10^9
1×10^{-4}	1.14×10^9
2×10^{-4}	1.33×10^8
5×10^{-4}	4.36×10^7
1×10^{-3}	4.83×10^6
2×10^{-3}	1.58×10^6
5×10^{-3}	3.56×10^5
1×10^{-2}	1.25×10^5
2×10^{-2}	6.14×10^4
5×10^{-2}	4.74×10^3
1×10^{-1}	2.00×10^3
2×10^{-1}	3.49×10^2
5×10^{-1}	3.74×10^1
1×10^0	1.17×10^1
2×10^0	4.81×10^0
5×10^0	2.67×10^0

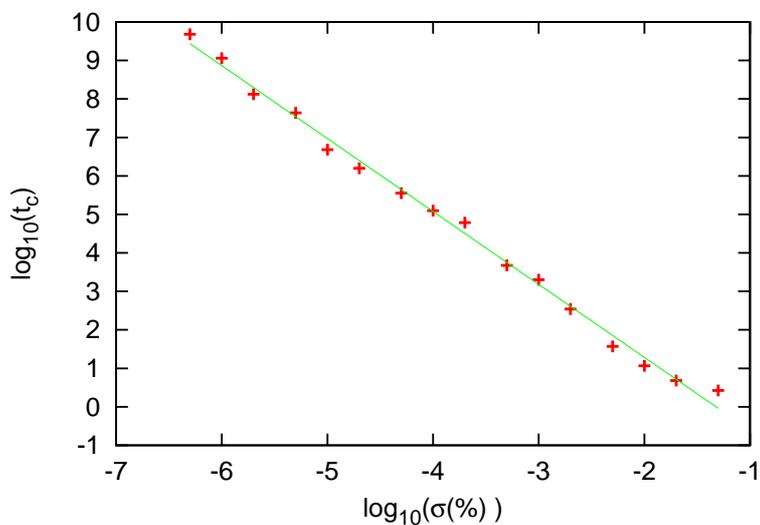


Figura 4.13: Gráfico do tempo de transição entre regimes em função da dispersão dos tamanhos das partículas. A recta representa a regressão linear.

método que utilizámos para estimar t_c torna-se muito difícil de aplicar para as restantes dispersões de tamanhos também estudadas. Um comportamento semelhante foi também identificado em sistemas com partículas anisotrópicas, onde o tempo de transição varia com o valor da excentricidade das partículas [32], embora o expoente fosse distinto.

4.3 Implicações

Nesta secção, resumimos as principais conclusões do estudo do crescimento de filmes em monocamada em substratos regulares. O aumento da dispersão de tamanhos aumenta a eficiência da cobertura limite dos substratos regulares. Nesta situação, esse aumento de eficiência corresponde a um favorecimento da adsorção de partículas de menores dimensões, aumentando o número de partículas adsorvidas e, conseqüentemente, a eficiência da cobertura limite. A distribuição das partículas adsorvidas difere significativamente da distribuição de tamanhos das partículas que tentam a adsorção. A consideração da distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas é importante para estudos aplicados [76].

A estrutura dos depósitos não apresenta ordem de longo alcance. A ordem do filme é apenas local, até ao primeiro vizinho. O aumento da dispersão dos tamanhos das partículas adsorvidas diminui o grau de ordem local, criando uma maior dispersão das distâncias entre primeiros vizinhos.

A existência de partículas com dispersão de tamanhos atrasa a aproximação à cobertura limite. Comprovou-se a transição entre dois regimes cinéticos, mesmo para valores muito reduzidos do valor da dispersão dos tamanhos das partículas. O tempo onde esta transição ocorre varia com o valor da dispersão de tamanhos das partículas. Propomos uma dependência em lei de potência entre este tempo e a dispersão.

Capítulo 5

Crescimento de filmes de monocamada de nanopartículas em substratos funcionalizados

5.1 Modelo

No capítulo anterior, apresentámos resultados que contribuem para uma melhor compreensão da formação de filmes de nanopartículas em monocamada. Os substratos sobre os quais ocorreram a deposição das partículas foram descritos como regulares, exibindo homogeneidade na adsorção em toda a sua área. Recentes trabalhos em litografia de substratos [77, 78, 79, 80, 81, 82] permitem um novo desafio na questão da adsorção de partículas em superfícies sólidas, abrindo a possibilidade para adsorção selectiva em determinadas zonas do substrato. Os substratos com heterogeneidade de adsorção de partículas desenvolvidos experimentalmente exibem qualidades muito interessantes, como a regularidade das zonas de adsorção, a reprodutibilidade e a dimensão até ao sub-mícron. O domínio sobre a distribuição das zonas de adsorção potencia a possibilidade de controlar a estrutura final dos depósitos de partículas, especialmente em monocamada. Denominamos este tipo de substratos de funcionalizados. Novos problemas surgem quando aplicamos o

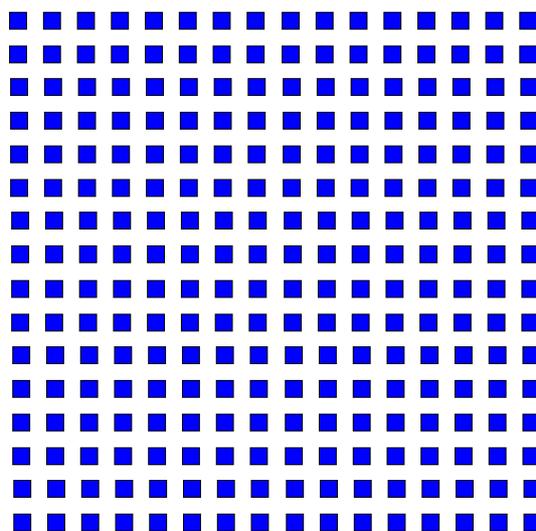


Figura 5.1: Padrão de quadrados sobre um substrato quadrado, distribuídos numa rede quadrada.

nosso modelo generalizado de RSA ao crescimento de filmes em monocamada neste tipo de substratos. Qual a influência do substrato na morfologia do filme depositado? Esta foi a nossa motivação para tal estudo neste capítulo.

Por uma questão de simplicidade e comparabilidade, decidimos que o padrão existente sobre os substratos é formado por células quadradas de iguais dimensões, distribuídas uniformemente numa rede quadrada, como se pode observar na Fig. 5.1 [1, 11]. Chamamos à atenção que estas células não são as definidas na malha virtual, criada pelo algoritmo, para mapear as áreas livres do substrato para a adsorção de partículas. Outras possibilidades de padrão poderiam ser consideradas sem grandes custos na complexidade do estudo, tais como outras formas de células (como rectângulos, círculos ou elipses) e outro tipo de padrão (por exemplo, numa rede triangular ou hexagonal).

As células do padrão formam as regiões do substrato onde a adsorção é permitida. A adsorção só terá lugar se o centro geométrico das partículas estiver no interior das células do padrão, conforme indicado pela partícula de cor verde na Fig. 5.2. A adsorção é proibida se ocorrer fora das células ou se houver violação da exclusão de volume entre as partículas, mesmo quando adsorvidas em células distintas.

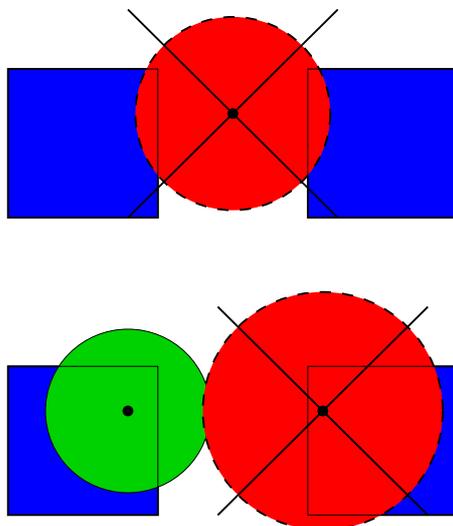


Figura 5.2: Regras de adsorção num substrato pré-padronizado.

Os substratos pré-padronizados podem ser descritos por duas dimensões a ter em mente, nomeadamente, o tamanho das células, a , e a distância entre estas, b , Fig. 5.3. Estes comprimentos podem ser descritos por grandezas adimensionais em unidades do diâmetro médio das partículas,

$$\alpha = \frac{a}{2r_m} , \quad (5.1)$$

e

$$\beta = \frac{b}{2r_m} . \quad (5.2)$$

5.2 Diagrama

A utilização de substratos funcionalizados influencia não só as interações possíveis entre as partículas e o substrato, mas também entre estas. Num trabalho recente [1], foi proposto um diagrama para adsorção de partículas em substratos padronizados, baseado nos parâmetros adimensionais do padrão, α e β . Quando as partículas apresentam distri-

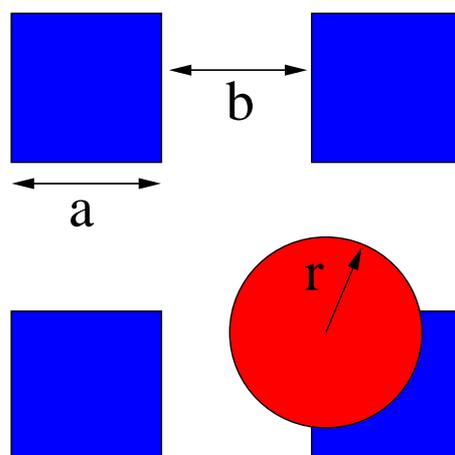


Figura 5.3: Dimensões características do padrão sobre o substrato.

buição de tamanhos, onde existe a ideia de um tamanho máximo e dum valor mínimo não nulo, o diagrama fica descrito pela Fig. 5.4. Nele identificam-se quatro regiões, dependendo do tipo de interacção entre as partículas que tentam a deposição. De forma geral, distinguem-se as situações quando é possível a interacção entre as partículas de células vizinhas e quando a interacção está limitada unicamente às partículas da própria célula do padrão.

Manipulando os valores dos parâmetros do padrão do parâmetro α e β , podemos controlar o tipo de interacção permitida às partículas. Variando a dimensão da célula, α , podemos comutar entre uma situação em que obtemos filmes com apenas uma partícula adsorvida em cada célula do padrão e outra onde podem ser adsorvidas mais do que uma partícula em cada célula. A primeira situação corresponde à região caracterizada pela adsorção singular duma partícula por célula, conhecida como SPCA (do acrónimo inglês *Single Particle per Cell Adsorption*) e a segunda região caracterizada pela adsorção múltipla de partículas por célula, conhecida como MPCA (*Multi-Particle per Cell Adsorption*). A transição de SPCA para MPCA ocorre quando a dimensão da célula é suficiente para acomodar mais do que uma partícula em cada célula, Fig. 5.5. O valor para o qual ocorre esta transição, α_c , está relacionado com o tamanho mínimo que as partículas que tentam a deposição apresentam,

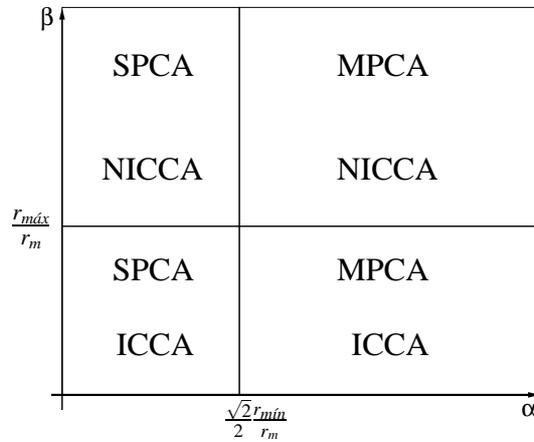


Figura 5.4: Diagrama para a adsorção de partículas, com dispersão de tamanhos, em substratos padronizados.

$$\alpha_c = \frac{\sqrt{2} r_{m\acute{i}n}}{2 r_m} . \tag{5.3}$$

Na caso duma distribuição Gaussiana, significa que o valor da dimensão da célula para o qual ocorre a transição entre os regime SPCA e MPCA é uma função da dispersão das partículas.

Controlando a distância entre as células do padrão, β , permite-se mudar entre uma adsorção influenciada por partículas previamente adsorvidas em células vizinhas para uma outra, onde a adsorção em cada célula é desacoplada das restantes. Na primeira situação, encontramos a região do diagrama caracterizada pela adsorção com interação entre células, conhecida pela sigla ICCA (*Interacting Cell-Cell Adsorption*). Para a segunda situação, a região caracteriza-se pela adsorção sem interação entre células, NICCA (*Non Interacting Cell-Cell Adsorption*). A transição entre ICCA e NICCA ocorre quando a distância entre as células é suficientemente grande para que a adsorção não seja condicionada pelas partículas adsorvidas em células vizinhas, Fig. 5.6. O valor da distância entre células para o qual esta transição ocorre, β_c , está relacionado com o tamanho máximo das partículas,

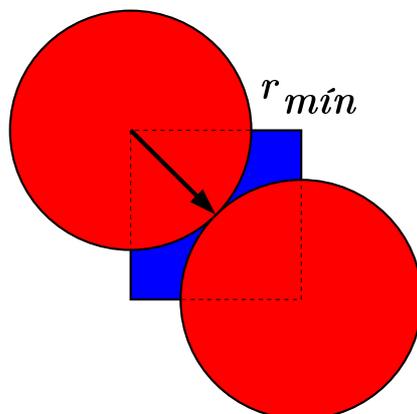


Figura 5.5: Dimensão limite para a transição entre SPCA e MPCA.

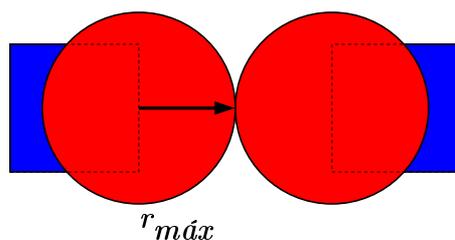


Figura 5.6: Dimensão limite para a transição entre ICCA e NICCA.

$$\beta_c = \frac{r_{máx}}{r_m}. \quad (5.4)$$

Para a distribuição de tamanhos considerada, Gaussiana truncada, este valor é também função da dispersão, à semelhança do que acontece com α_c .

A estrutura final dos filmes depende dos efeitos cooperativos entre as partículas durante a adsorção. A introdução dum padrão sobre o substrato, permite controlar o tipo de interação permitido às partículas. Na Fig. 5.7, pretendemos exemplificar como a morfologia dos filmes depende das características do padrão, nas diferentes regiões do diagrama da Fig. 5.4.

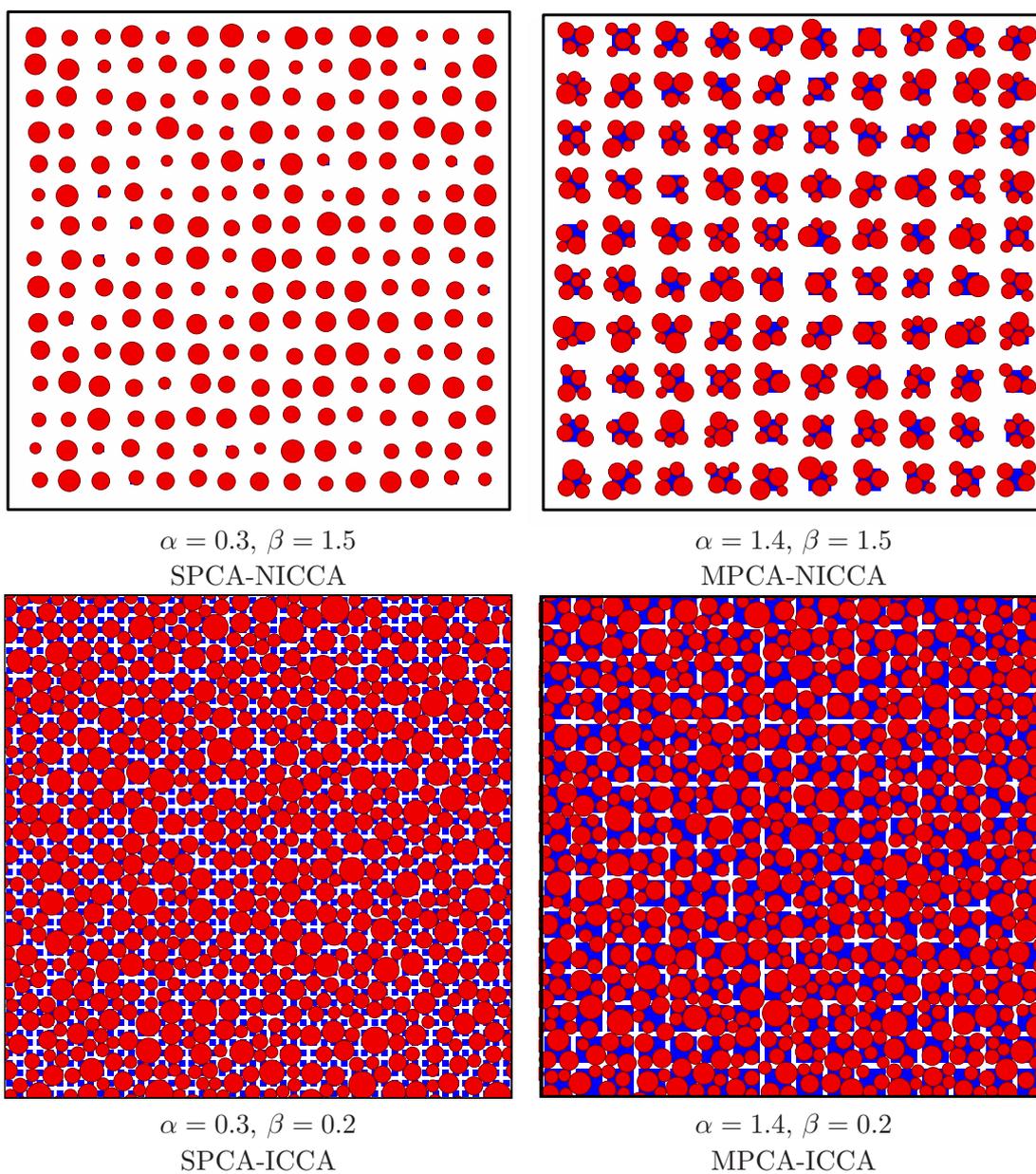


Figura 5.7: Adsorção de partículas com distribuição de tamanhos dada por uma Gaussiana truncada e com dispersão de 20%, em substratos padronizados para diferentes regiões do diagrama apresentado na Fig. 5.4. São aplicadas condições de fronteira periódicas na horizontal e na vertical.

5.3 Resultados

Os resultados deste capítulo referem-se apenas ao regime de NICCA. Assim sendo, em todas as simulações assumimos $\beta = 1.5$. Esta condição é válida no intervalo de dispersões das partículas que estudámos, $\sigma = \{1\%, 2\%, 3\%, 4\%, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%\}$. No entanto, utilizámos diferentes valores de α , de forma a podermos estudar os regimes de SPCA e de MPCA. Assim, tomamos os valores $\alpha = \{0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.46, 0.5, 0.54, 0.56, 0.58, 0.6, 0.62, 0.66, 0.68, 0.7, 0.72, 0.74, 0.76, 0.78, 0.8, 0.82, 0.84, 0.86, 0.88, 0.9, 0.92, 0.94, 0.96, 0.98, 1.0, 1.02, 1.04, 1.06, 1.08, 1.10, 1.12, 1.14, 1.16, 1.18, 1.20, 1.22, 1.24, 1.26, 1.28, 1.30, 1.32, 1.34, 1.36, 1.38, 1.40, 1.42, 1.44, 1.46, 1.48, 1.50, 1.54, 1.60, 1.64, 1.70\}$.

Para indicarmos a dimensão dos substratos estudados, considerámos ser mais interessante descrevê-la em unidades do número de células do padrão que os compõem, D . Assim, com orientação segundo o eixo dos xx' temos D_x , e dos yy' temos D_y . Todos os padrões sobre os substratos, nos quais simulámos a deposição de filmes, caracterizam-se por $D_x = D_y = 500$. O tamanho linear do mesmo, em termos do diâmetro médio das partículas, é indicado por $L = D_x(\alpha + \beta)$, que varia de acordo com o conjunto de parâmetros que caracterizam o padrão sobre cada substrato.

Para se proceder à caracterização dos depósitos, nos diferentes sistemas analisámos propriedades no estado limite, como por exemplo, a cobertura limite, o número médio de partículas adsorvidas por célula, o raio médio destas em função da dimensão linear célula do padrão, α . Também analisámos a distribuição dos raios das partículas adsorvidas e das distâncias entre pares de partículas.

A região do diagrama, Fig. 5.4, definida por NICCA, compreende dois regimes distintos, o SPCA e o MPCA. Para a adsorção de partículas com distribuição de tamanhos dada por uma Gaussiana truncada, apresentamos a análise da influência da dimensão de célula do padrão sobre a estrutura final do depósito em cada regime, separadamente.

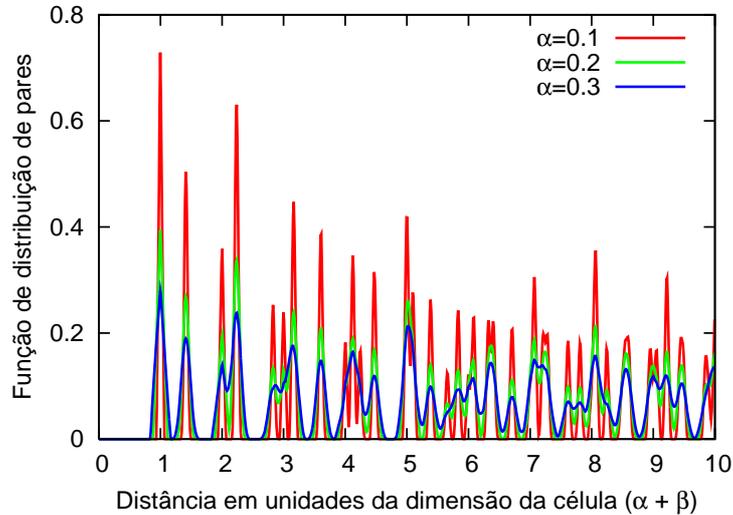


Figura 5.8: Função de correlação entre pares para diferentes valores da dimensão da célula α , no regime de SPCA, e para partículas com dispersão dos tamanhos de 20%.

5.3.1 Adsorção numa partícula por célula

Este regime caracteriza-se pela presença duma partícula adsorvida em cada célula. A dimensão destas não permite a adsorção de mais partículas e não é possível a interacção entre partículas adsorvidas em diferentes células.

É no regime de SPCA que os filmes obtidos exibem uma ordem de maior alcance. De acordo com Araújo et. al. [1], aumentando a área da célula, aumenta a área de adsorção possível, o que leva a um aumento da incerteza quanto à localização da partícula no interior da célula de adsorção, levando a um alargamento dos picos na função de distribuição das distâncias entre pares, conforme se observa na Fig. 5.8. A ordem do padrão é “impressa” no depósito final. No mesmo regime, o aumento da dispersão dos tamanhos das partículas não altera a organização final do filme, em termos de distâncias típicas entre partículas, Fig. 5.9.

Com filmes formados por uma partícula adsorvida em cada célula, a distribuição dos raios das partículas adsorvidas é igual à distribuição das partículas que tentam a deposição. Esta conclusão é observável nos diferentes gráficos da Fig. 5.12, para valores de $\alpha = 0.4$.

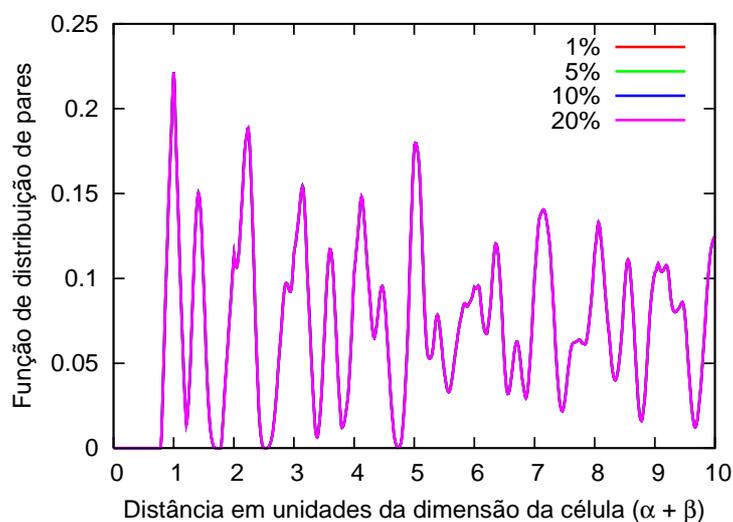


Figura 5.9: Função de correlação entre pares para diferentes dispersões dos tamanhos das partículas, no regime SPCA, para valores da dimensão da célula $\alpha = 0.4$.

A eficiência da cobertura limite diminui com o aumento da dimensão da célula, conforme se observa na Fig. 5.10 (a). A dimensão de cada célula apenas permite a adsorção de uma partícula; assim sendo, o número de partículas adsorvidas e as respectivas dimensões são sempre iguais. A eficiência da cobertura diminui porque a área das células vai aumentando com o valor α . No mesmo regime de SPCA, a eficiência da cobertura aumenta com a dispersão de tamanhos, porque o valor da área ocupada depende do valor de $\langle r \rangle^2$, que no caso de uma distribuição Gaussiana truncada aumenta com a dispersão.

Na próxima seção, apresentamos os resultados obtidos para propriedades que descrevem a morfologia dos depósitos nas configurações limites, mas quando a dimensão das células é suficiente para adsorver mais do que uma partícula por célula.

5.3.2 Adsorção múltipla de partículas por célula

A partir de valores da célula maiores que o indicado pela eq. 5.3, passa-se ao regime de MPCA. A dimensão das células permite a adsorção de mais do que uma partícula. Contudo, as configurações associadas a tal adsorção são muito pouco prováveis, Fig. 5.5. Como se observa nessa figura, a adsorção das partículas está restrita a determinadas áreas

Tabela 5.1: Valores da dimensão da célula para a transição entre os regimes SPCA e MPCA para diferentes valores da dispersão.

σ (%)	α_c
1	0.69
5	0.64
10	0.57
20	0.42

da célula e a dimensão necessária para cada uma das partículas é de baixa probabilidade. Por esta razão, mesmo quando a dimensão das células permite MPCA, é mais frequente continuar a ser adsorvida uma única partícula em cada célula e a eficiência de cobertura dos substratos continua a diminuir. É o que se observa nos resultados da Fig. 5.10 (a), para valores da dimensão da célula superiores aos resumidos na Tab. 5.1.

O aumento da dimensão da célula leva a um aumento da eficiência da cobertura do substrato quando o seu valor for suficiente para que predomine a adsorção múltipla de partículas por célula no sistema. Para confirmar esta relação, medimos o número médio de partículas adsorvidas em cada célula, Fig. 5.10 (b). Comparando com a Fig. 5.10 (a), para os diferentes valores da dispersão, constata-se que o aumento da eficiência da cobertura e o favorecimento da adsorção de mais do que uma partícula acontecem para valores semelhantes de α . À medida que se aumenta a dispersão do tamanho das partículas, o aumento da eficiência da cobertura limite dos substratos ocorre para valores de α sucessivamente menores. Isto resulta do facto de que o aumento da dispersão dos tamanhos das partículas também obriga a que a transição para o regime de MPCA ocorra para valores da dimensão da célula sucessivamente menores, tal como registado na Tab. 5.1. Para conhecimento mais detalhado do favorecimento da adsorção múltipla em cada célula, registámos a frequência da adsorção de diferentes números de partículas em cada célula, Fig. 5.11. Definimos monómeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros como o número de partículas adsorvidas numa mesma célula. Comparando a Fig. 5.10 a) com os gráficos da Fig. 5.11, verifica-se que o aumento da eficiência da cobertura limite ocorre

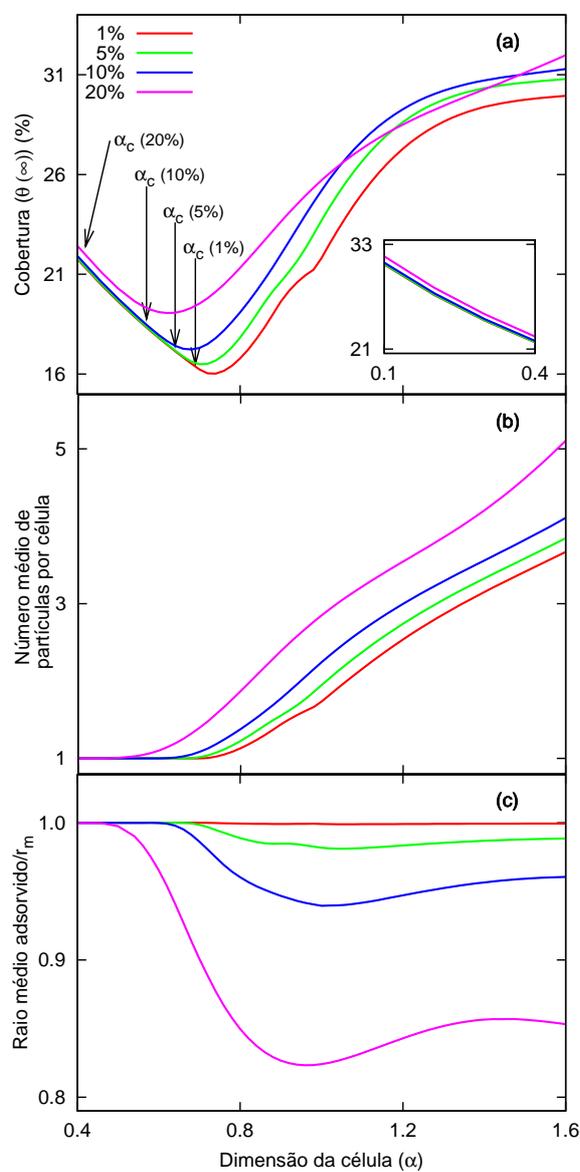


Figura 5.10: Propriedades do estado limite de substratos pré-padronizados no regime NICCA em função da dimensão linear da célula α , para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas. (a) Cobertura limite para $\beta = 1.5$. (b) Número médio de partículas adsorvidas na mesma célula. (c) Raio médio das partículas adsorvidas.

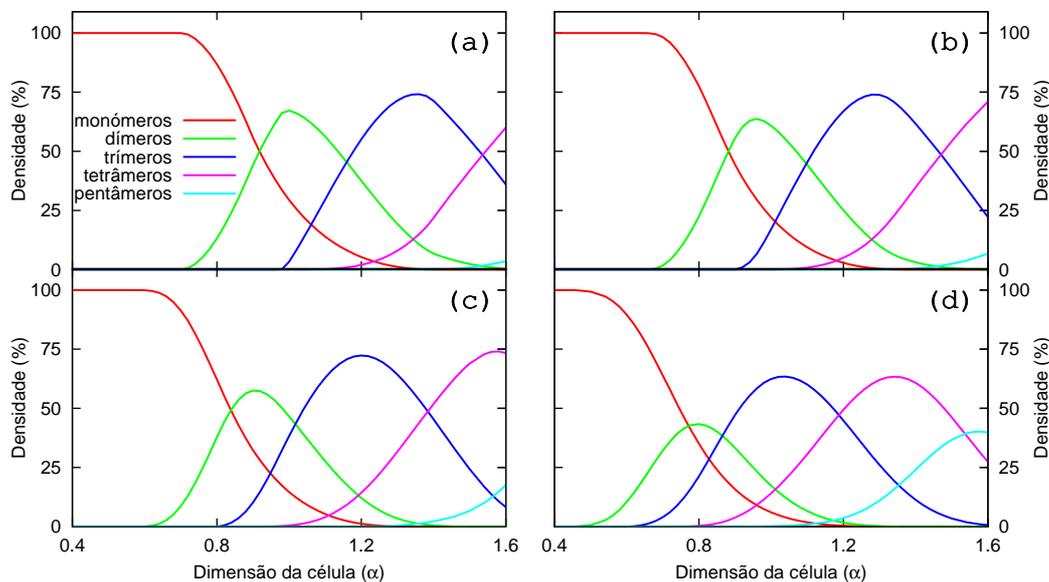


Figura 5.11: Gráficos com a frequência relativa de diferentes números de partículas em cada célula para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas, (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 20% .

quando a abundância de dímeros, com maior eficiência de cobertura, permite compensar a abundância de monómeros, a que corresponde uma menor eficiência de cobertura. Comparando os diferentes gráficos da mesma figura, confirmamos que o aumento da dispersão do tamanho das partículas leva ao favorecimento da abundância de dímeros para valores de α cada vez menores. A partir dos valores de α (onde a eficiência da cobertura começa a aumentar), o seu aumento conduz a um crescimento não monotônico do valor da cobertura limite, Fig. 5.10 (a).

No regime de NICCA-MPCA, a adsorção é condicionada pelas partículas previamente adsorvidas na mesma célula e pela área da célula. Quando a dimensão das células permite a adsorção de uma segunda partícula, a área disponível é menor, o que conduzirá ao favorecimento de adsorção de partículas de menores dimensões. Para suportar esta ideia, estimámos o raio médio das partículas adsorvidas, Fig. 5.10 (c). Nesta figura mostra-se,

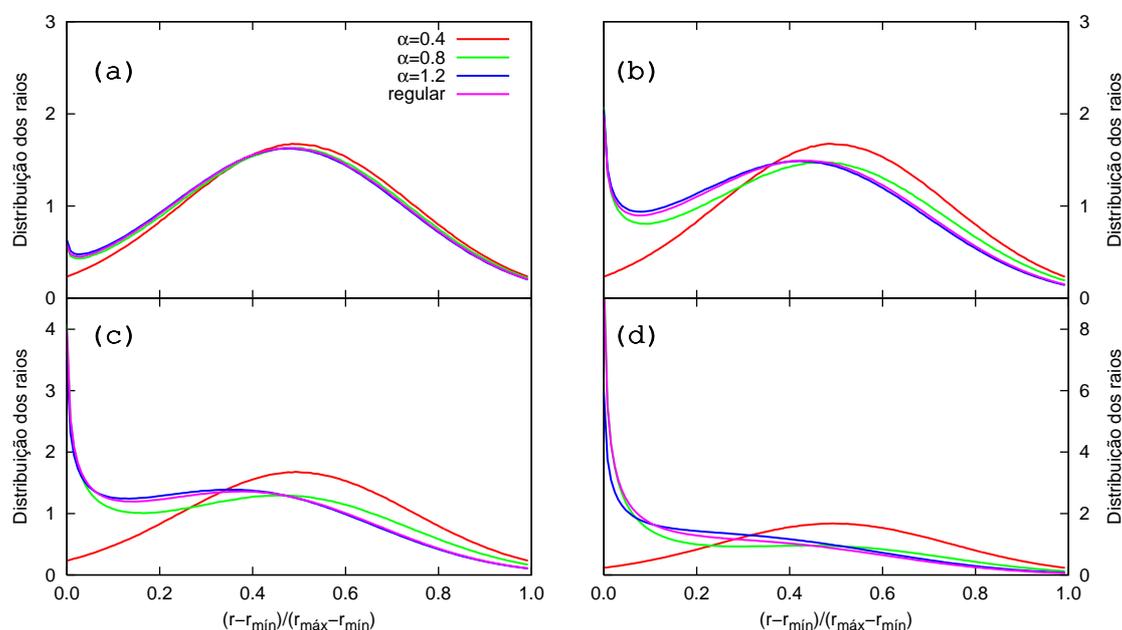


Figura 5.12: Gráficos com a distribuição dos raios das partículas adsorvidas em substratos padronizados e regulares, para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas, (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% e (d) 20% .

através da diminuição do raio médio das partículas adsorvidas, que há um favorecimento de adsorção das partículas de menores dimensões. É um comportamento observável para todos os valores da dispersão; todavia, o detalhe do eixo vertical apenas não o permite visualizar quando a dispersão é de 1%. Neste regime, independentemente do valor de α , favorece-se a adsorção de partículas de menores dimensões, como se observa na Fig. 5.12.

A eficiência da cobertura limite não varia linearmente com o aumento da dispersão dos tamanhos das partículas. Até ao valor de 10%, o aumento da dispersão conduz sempre a um aumento da eficiência da cobertura, Fig. 5.10 (a). É a partir deste valor que o comportamento da cobertura se torna interessante, pois o mesmo não sucede para todos os valores de α quando a dispersão dos tamanhos das partículas aumenta para 20%. No intervalo $1.06 \leq \alpha \leq 1.48$, o aumento da dispersão para 20% diminui a eficiência da cobertura. A partir da análise das Fig. 5.11 e 5.10 (b), observa-se como o aumento da dispersão favorece

a adsorção dum maior número de partículas em cada célula. Contudo, configurações que resultam nem sempre conduzem a um aumento da eficiência da cobertura. Sabemos que o aumento da área de adsorção do substrato tem que ser compensada pelo aumento do número de partículas adsorvidas e/ou pelo aumento da dimensão destas. Para explicar este comportamento da cobertura com a dispersão, começemos por analisar cuidadosamente o comportamento do número e do raio médio das partículas adsorvidas. Na curva da dispersão de 20% da Fig. 5.10 (b), observa-se um menor declive no intervalo de α anteriormente considerado. Constatamos na Fig. 5.10 (c) que, no mesmo intervalo, o raio médio das partículas adsorvidas aumenta. Pelos pontos discriminados anteriormente, a conclusão é de que a diminuição do crescimento do valor cobertura com a dimensão da célula se deve a uma diminuição do crescimento do número médio das partículas adsorvidas em cada célula, apesar do aumento do valor do raio médio destas.

O comportamento anterior do número e raio médio das partículas adsorvidas observa-se para todas as dispersões, embora para diferentes intervalos de valores da dimensão da célula. Como consequência, o declive de todas as curvas da Fig. 5.10 (a) diminui para cada um desses intervalos. Com o aumento do valor da dispersão, o menor declive ocorre para valores mais baixos de α e é mais pronunciado. Para os valores mais elevados da dispersão, chegamos à situação em que a eficiência da cobertura diminui com o aumento da dispersão. Este comportamento só é visível em substratos padronizados.

Ainda no que concerne ao comportamento da cobertura limite, Fig. 5.10 (a), observa-se (para os valores mais baixos de dispersão dos tamanhos das partículas) uma descontinuidade para valores de α próximos de 1. Tal deve-se à formação dos primeiros trímeros, constituídos por partículas de menores dimensões, à custa da diminuição da abundância de dímeros. No entanto, a estocasticidade dos sistemas não favorece imediatamente esta transição de comportamento. Assim, à medida que os sistemas apresentam dimensões da célula que se aproximam do valor de 1, verifica-se uma diminuição do aumento da eficiência da cobertura do sistema. Os dímeros continuam a ser favorecidos, apesar do aumento do valor de α . O valor do raio médio das partículas adsorvidas por estes sistemas, linha

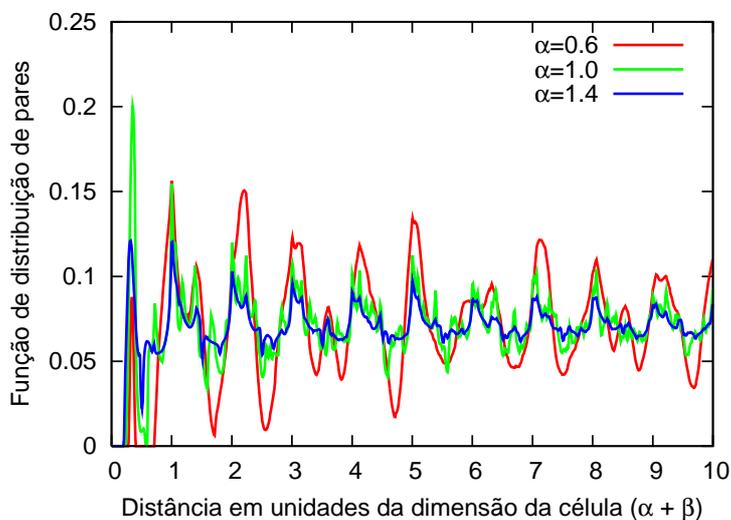


Figura 5.13: Função de correlação entre pares para diferentes valores da dimensão da célula α , no regime de MPCA, e para partículas com dispersão dos tamanhos de 20%.

da dispersão de 5% da Fig. 5.10 (c) permanece constante, pelo que se verifica que a seletividade dos tamanhos das partículas adsorvidas se mantém. O mesmo comportamento é visível na linha da dispersão de 1% da Fig. 5.10 (c), se aumentarmos o detalhe do eixo vertical. Para os maiores valores da dispersão da distribuição Gaussiana truncada dos tamanhos, a discontinuidade desaparece, já que a formação de trímeros inicia-se antes da diminuição da abundância de dímeros. Podemos confirmar estas análises nos gráficos da Fig. 5.11.

Quanto à influência do parâmetro da célula α e da dispersão dos tamanhos das partículas na estrutura final do filme depositado, em sistemas NICCA-MPCA, constatamos a diminuição da ordem do filme a longas distâncias às custas do aumento da área da célula, Fig. 5.13. No que respeita à influência da dispersão do tamanho das partículas, verifica-se que o seu aumento conduz a maior dispersão das distâncias entre as partículas da adsorvidas na mesma célula, Fig. 5.14, à semelhança do que acontece em substratos regulares.

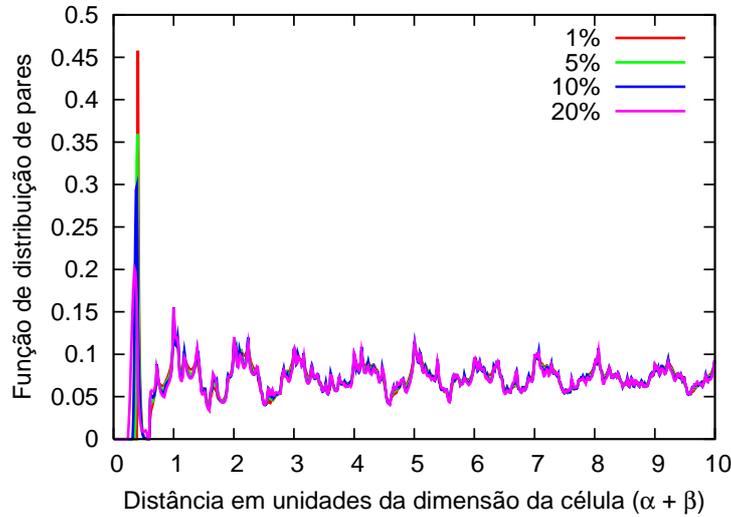


Figura 5.14: Função de correlação entre pares para diferentes valores da dispersão dos tamanhos das partículas, no regime MPCA, para valores da dimensão da célula $\alpha = 1.0$.

5.4 Implicações

Através da funcionalização dos substratos, podemos obter controlo sobre a morfologia final do filme depositado. Dentro do regime NICCA, atendendo aos parâmetros do padrão, α e β , podem-se definir dois limites quanto à morfologia dos depósitos finais. No primeiro, para $\alpha \rightarrow 0$ e $\beta > r_{m\acute{a}x}/r_m$ consegue-se uma estrutura bem definida, semelhante a uma rede. No segundo, para $\alpha \rightarrow \infty$ aproximamos da estrutura dos filmes obtidos em substratos regulares.

Constatámos que a dispersão de tamanhos das partículas depositadas não altera significativamente a organização das partículas adsorvidas. Na situação em que os sistemas permitem a adsorção de múltiplas partículas em cada célula, o aumento da dispersão aumenta a frequência da multiplicidade dos vizinhos e diminui a exactidão quanto à localização do primeiro vizinho.

De um ponto de vista aplicado, pode-se controlar a interacção entre as partículas através dos parâmetros do padrão e da dispersão das partículas, e assim obter maior controlo sobre o número de partículas que adsorvem em cada célula.

A adsorção de partículas em substratos caracterizados por um padrão de adsorção permite obter maior selectividade sobre o tamanho das partículas adsorvidas. Esta poderá ser uma técnica a utilizar para se obterem experimentalmente partículas com menor dispersão de tamanhos, complementando outras técnicas experimentais [83, 84, 85]. A obtenção de partículas de baixa dispersão de tamanhos é um problema em aberto, com grande interesse na produção de materiais avançados [2, 86, 87].

No caso de substratos previamente padronizados, nem sempre o aumento de dispersão se traduz numa maior eficiência da cobertura dos substratos. A conjugação de diferentes factores (como as restrições impostas pela dimensão da célula, a maior frequência de partículas de dimensão média que tentam a adsorção e a aleatoriedade quanto à posição de adsorção de cada partícula) podem conduzir a uma menor eficiência da cobertura com o aumento da dispersão. O aumento da dimensão da célula do padrão conduz a um crescimento da eficiência da cobertura dos substratos - contudo, de uma forma não monotónica.

Conclusão

Motivados pelo estudo de sistemas de muitos corpos em condições de não equilíbrio, investigámos o crescimento de monocamadas pela adsorção irreversível de partículas coloidais. Desenvolvemos o estudo do problema com base num modelo com uma descrição probabilística do processo de adsorção, o modelo de RSA. Apresentámos uma investigação extensiva do modelo através de simulações computacionais pelo método de Monte Carlo cinético.

Estudámos a influência da dispersão de tamanhos das partículas na estrutura dos filmes e na cinética do seu crescimento. Recentemente, foi proposta a utilização de substratos funcionalizados como forma de obter maior controlo sobre a estrutura final dos depósitos [1, 11]. Estendemos o nosso objectivo, considerando a formação de filmes em substratos regulares e funcionalizados.

No nosso modelo, as partículas que tentam a deposição assumem a forma de discos interagindo por exclusão de volume. As partículas caracterizam-se por uma distribuição de tamanhos de acordo com uma Gaussiana truncada. Estudámos o efeito da distribuição dos tamanhos, considerando valores do desvio padrão até 20%. Considerámos que a dimensão linear das partículas que tentam a adsorção é muito superior à das partículas que constituem o substrato. Nesta lógica, adoptámos uma perspectiva de adsorção no contínuo. As condições em que decorre a deposição conduzem a uma adsorção irreversível (as partículas não difundem nem desadsorvem do substrato). As partículas apenas adsorvem no substrato e não em cima de outras partículas, levando à formação de monocamadas.

No que respeita ao crescimento de filmes em substratos regulares, avaliámos as mor-

fologias obtidas e a cinética do processo. Verificámos que o aumento da dispersão dos tamanhos das partículas conduz a um aumento da cobertura do substrato e que este aumento está associado ao favorecimento da adsorção das partículas de menores dimensões. De acordo com a literatura [36], é esperado que a aproximação da cobertura ao seu valor limite siga uma dependência temporal em lei de potência, caracterizada pelo expoente $-1/3$. Nas nossas simulações, observámos este comportamento, até para os valores mais baixos da dispersão dos tamanhos das partículas. Identificámos, pela primeira vez, uma transição entre dois regimes cinéticos: no início caracterizado pelo expoente $-1/2$ e o outro para os tempos finais caracterizado pelo expoente $-1/3$. Para o tempo que caracteriza a transição entre os dois regimes cinéticos, fomos capazes de propor uma dependência em lei de potência com o valor da dispersão.

No que concerne ao crescimento de filmes em substratos funcionalizados, propusemos a definição de áreas selectivas da adsorção das partículas (células). Considerámos a definição de um padrão de células quadradas, todas com o mesmo tamanho, regularmente distribuídas numa geometria de rede quadrada. Estes padrões são caracterizados por dois parâmetros: a dimensão da célula e a separação entre estas. Descrevemos as estruturas resultantes quando os substratos se caracterizam por uma separação entre as células que limita a interacção das partículas com as previamente adsorvidas na mesma célula. Nestas condições, as estruturas resultantes são influenciadas pela distribuição dos tamanhos das partículas e pelas dimensões das células do padrão. Quando a dimensão das células apenas permite a adsorção duma partícula, a estrutura do filme é a imposta pelo padrão. No intervalo de valores impostos pela condição anterior, o aumento das dimensões da célula conduz a uma diminuição da cobertura dos substratos. O aumento da eficiência da cobertura ocorre quando a dimensão das células favorece a adsorção de mais do que uma partícula, face à adsorção duma só partícula. O aumento do valor da dispersão dos tamanhos das partículas leva a que este limite ocorra para valores inferiores das células. Deste limite em diante, o aumento da dimensão da célula leva a uma maior eficiência da cobertura dos substratos, que no limite corresponde ao valor obtido no substrato regular.

Constatámos que nem sempre o aumento da dispersão dos tamanhos leva a um aumento da cobertura limite. Este resultado verificou-se em determinados valores da dimensão da célula e em apenas alguns valores da dispersão. Este comportamento resulta, para determinadas dimensões das células, numa maior restrição do número de partículas adsorvidas, que por sua vez resulta da aleatoriedade quanto à posição típica de adsorção de cada partícula e da maior frequência de partículas de dimensão média. A presença dum padrão resulta numa selectividade de adsorção, quanto à dimensão das partículas, que é diferente da obtida em substratos regulares. A manipulação dos valores da área da célula e da dispersão dos tamanhos permite controlar o número de partículas.

O trabalho aqui desenvolvido pode ter continuação sobre diferentes pontos de interesse, seguidamente enunciados.

Apenas descrevemos a morfologia dos depósitos gerados no regime descrito por uma adsorção sem interacção entre células do padrão. Uma extensão óbvia do presente trabalho seria o mesmo estudo no regime onde é permitida uma adsorção com interacção entre células.

Um outro tópico para futura investigação será o estudo de diferentes formas e distribuições das células do padrão nos substratos funcionalizados. Uma forma de célula que nos parece interessante é a circular (tal como as partículas). De fora do presente estudo ficou a evolução cinética da deposição de filmes em substratos pré-padronizados e que, por conseguinte, seria outra linha de investigação. No entanto, num futuro próximo gostaríamos de explorar a questão da cinética em sistemas cujas partículas assumam a forma de quadrados e com liberdade de orientação. O interesse seria observar uma aproximação à cobertura limite em lei de potência com expoente $-1/4$ e a transição entre diferentes regimes.

O trabalho aqui exposto assume a influência de detalhes geométricos (das partículas e do padrão) na formação de depósito em monocamada. Deste modo, uma natural evolução do trabalho será contemplar diferentes tipos de interacções, como por exemplo, electrostáticas ou van der Waals.

Bibliografia

- [1] N. A. M. Araújo, A. Cadilhe e V. Privman, “Morphology of fine-particle monolayer deposited on nanopatterned substrates,” *Phys. Rev. E*, vol. 77, p. 031603, 2008.
- [2] V. Privman, “Diffusional nucleation of nanocrystals and their self-assembly into uniform colloids,” *J. Optoelec. Adv. Mat.*, vol. 10, p. 2827, 2008.
- [3] C.-A. Fustin, G. Glasser, H. Spiess e U. Jonas, “Site-selective growth of colloidal crystals with photonic properties on chemically patterned surfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 15, p. 1025, 2003.
- [4] E. Kumacheva, R. K. Golding, M. Allard e E. H. Sargent, “Colloid crystal growth on mesoscopically patterned surfaces: effect of confinement,” *Adv. Mater.*, vol. 14, p. 221, 2002.
- [5] P. C. Lewis, E. Kumacheva, M. Allard e E. H. Sargent, “Colloidal crystallization accomplished by electrodeposition on patterned substrates,” *J. Disp. Sci. Tech.*, vol. 26, p. 259, 2005.
- [6] L. Yang, Z. Yang, W. Cao, L. Chen, J. Xu e H. Zhang, “Luminescence 3D-ordered porous materials composed of CdSe and CdTe nanocrystals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, p. 11501, 2005.
- [7] É. O’Connor, A. O’Riordan, H. Doyle, S. Moynihan, A. Cuddihy e G. Redmond, “Near-infrared electroluminescent devices based on colloidal HgTe quantum dot arrays,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 201114, 2005.

-
- [8] G. Zhu, C. Wang, Y. Zhang, N. Guo, Y. Zhao, R. Wang, S. Qiu, Y. Wei e R. H. Baughman, "Highly effective sulfated zirconia nanocatalysts grown out of colloidal silica at high temperature," *Chem. Eur. J.*, vol. 10, p. 4750, 2004.
- [9] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan e M. A. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes," *Chem. Rev.*, vol. 105, p. 1025, 2005.
- [10] P. R. van Tassel, "Statistical mechanical modeling of protein adsorption," *Mat.-wiss u. Werkstofftech.*, vol. 34, p. 1129, 2003.
- [11] A. Cadilhe, N. A. M. Araújo e V. Privman, "Random sequential adsorption: from continuum to lattice and pre-patterned substrates," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, p. 065124, 2007.
- [12] D. P. Landau e K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Reino Unido: Cambridge University Press, 2000.
- [13] I. Langmuir, "A theory of adsorption," *The American Physical Society*, vol. VI, p. 79, 1915.
- [14] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, p. 2221, 1916.
- [15] P. J. Flory, "Intramolecular reaction between neighboring substituents of vinyl polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 61, p. 1518, 1939.
- [16] L. Finegold e J. T. Donnell, "Maximum density of random placing of membrane particles," *Nature*, vol. 278, p. 443, 1979.
- [17] J. Feder e I. Giaever, "Adsorption of ferritin," *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 78, p. 144, 1980.
- [18] G. Y. Onoda e E. G. Liniger, "Experimental determination of the random-parking limit in two-dimensions," *Phys. Rev. A*, vol. 33, p. 715, 1986.

-
- [19] J. Feder, "Random sequential adsorption," *J. Theor. Biology*, vol. 87, p. 237, 1980.
- [20] A. Rényi, "Egy egydimenziós véletlen térkitöltési problémáról," *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.*, vol. 3, p. 109, 1958.
- [21] J. J. González, P. C. Hemmer e J. S. Høye, "Cooperative effects in random sequential polymer reactions," *Chem. Phys.*, vol. 3, p. 228, 1974.
- [22] B. Widom, "Random sequential addition of hard spheres to a volume," *J. Chem. Phys.*, vol. 44, no. 10, p. 3888, 1966.
- [23] B. Widom, "Random sequential filling of intervals on a line," *J. Chem. Phys.*, vol. 58, p. 4043, 1973.
- [24] I. Palasti, "On some random space filling problems," *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.*, vol. 5, p. 353, 1960.
- [25] Y. Akeda e M. Hori, "Numerical test of Palasti's conjecture on two-dimensional random packing density," *Nature*, vol. 254, p. 318, 1975.
- [26] Y. Akeda e M. Hori, "On random sequential packing in two and three dimensions," *Biometrika*, vol. 63, p. 361, 1976.
- [27] B. J. Brosilow, R. M. Ziff e R. D. Vigil, "Random sequential adsorption of parallel squares," *Phys. Rev. A*, vol. 43, p. 631, 1991.
- [28] J.-S. Wang, "A fast algorithm for random sequential adsorption of disks," *Int. J. Mod. Phys. C*, vol. 5, p. 707, 1994.
- [29] R. H. Swendsen, "Dynamics of random sequential adsorption," *Phys. Rev. A*, vol. 24, p. 504, 1981.
- [30] Y. Pomeau, "Some asymptotic estimates in the random parking problem," *J. Phys. A*, vol. 13, p. L193, 1980.

-
- [31] P. Schaaf e J. Talbot, “Kinetics of random sequential adsorption,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, p. 175, 1989.
- [32] P. Viot, G. Tarjus, S. M. Ricci e J. Talbot, “Random sequential adsorption of anisotropic particles. I. jamming limit and asymptotic behavior,” *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 5212, 1992.
- [33] P. Viot e G. Tarjus, “Random sequential addition of unoriented squares: breakdown of Swendsen’s conjecture,” *Europhysics Letters*, vol. 13, p. 295, 1990.
- [34] R. D. Vigil e R. M. Ziff, “Kinetics of random sequential adsorption of rectangles and line segments,” *J. Chem. Phys.*, vol. 93, p. 8270, 1990.
- [35] J. Talbot, G. Tarjus e P. Schaaf, “Unexpected asymptotic behavior in random sequential adsorption of nonspherical particles,” *Phys. Rev. A*, vol. 40, p. 4808, 1989.
- [36] G. Tarjus e J. Talbot, “Random sequential adsorption of polydisperse mixtures: asymptotic kinetics and structure,” *J. Phys. A*, vol. 24, p. L913, 1991.
- [37] P. Meakin e R. Jullien, “Random-sequential adsorption of disks of different sizes,” *Phys. Rev. A*, vol. 46, p. 2029, 1992.
- [38] Z. Adamczyk, B. Siwek, M. Zembala e P. Weronński, “Influence of polydispersity on random sequential adsorption of spherical particles,” *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 185, p. 236, 1997.
- [39] P. W. Anderson, “More is different - broken symmetry and the nature of hierarchical structure of science,” *Science*, vol. 177, p. 393, 1972.
- [40] P. Bak, *How nature works? the science of self-organized criticality*. Estados Unidos da América: Springer-Verlag New York, Inc., 1996.
- [41] L. E. Reichl, *A modern course in statistical physics*. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc., 2 ed., 1998.

- [42] S. R. A. Salinas, *Introduction to Statistical Physics*. Graduate Texts in Contemporary Physics, Estados Unidos da América: Springer-Verlag New York, Inc., 2001.
- [43] F. Reif, *Física Estadística*, vol. 5 of *Berkeley Physics Course*. Espanha: Editorial Reverté, S. A., 1975.
- [44] J. Strzałko, J. Grabski, A. Stefański, P. Perlikowski e T. Kapitaniak, “Dynamics of coin tossing is predictable,” *Physics Reports*, vol. 469, p. 59, 2008.
- [45] K. Binder, “How Monte Carlo simulations can clarify complex problems in Statistical Physics,” *International Journal of Modern Physics*, vol. 15, p. 1193, 2001.
- [46] N. G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*. Holanda: North-Holland Publishing Company, 1981.
- [47] H. Henrichsen, “Non-equilibrium critical phenomena and phase transition into adsorbing states,” *Advances in Physics*, vol. 49, p. 815, 2000.
- [48] G. Ódor, “Universality classes in nonequilibrium lattice systems,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, p. 663, 2004.
- [49] A.-L. Barabási e H. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*. Reino Unido: Cambridge University Press, 1995.
- [50] B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf, A. Johner, A. Schmitt e J. Talbot, “Properties of jamming configurations built up by the adsorption of Brownian particles onto solid surfaces,” *Phys. Rev. A*, vol. 44, p. 6926, 1991.
- [51] B. Senger, P. Schaaf, J. C. Voegel, A. Johner, A. Schmitt e J. Talbot, “Influence of bulk diffusion on the adsorption of hard spheres on a flat surface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 3813, 1992.
- [52] G. Tarjus e P. Viot, “Generalized car-parking problem as a model for particle deposition with entropy-activated rate process,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 2354, 1992.

-
- [53] J. Bafaluy, B. Senger, J.-C. Voegel e P. Schaaf, "Effect of hydrodynamic interactions on the distribution of adhering brownian particles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 623, 1993.
- [54] B. Senger, J. Talbot, P. Schaaf, A. Schmitt e J.-C. Voegel, "Effect of the bulk diffusion on the jamming limit configurations for irreversible adsorption," *Europhys. Lett.*, vol. 21, p. 135, 1993.
- [55] N. Metropolis e S. Ulam, "The Monte Carlo method," *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 44, p. 335, 1949.
- [56] J. H. Halton, "A retrospective and prospective survey of the Monte Carlo method," *SIAM Review*, vol. 12, p. 1, 1970.
- [57] N. Metropolis, "The beginning of the Monte Carlo method," *Los Alamos Science*, vol. 15, p. 125, 1987.
- [58] R. Eckhardt, "Stan Ulam, John von Neumann, and the Monte Carlo method," *Los Alamos Science*, vol. 15, p. 131, 1987.
- [59] A. Chatterjee e D. Vlachos, "An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods," *J. Computer-Aided Mater. Des.*, vol. 14, p. 253, 2007.
- [60] M. Abramowitz e I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Estados Unidos da América: Dover Publications Inc., 9 ed., 1964.
- [61] L. Onsager, "Crystal statistics. I. a two-dimensional model with an order-disorder transition," *Physical Review*, vol. 65, p. 117, 1944.
- [62] N. Metropolis, "Equation of state calculations by fast computing machines," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, p. 1087, 1953.

-
- [63] A. F. Voter, *Introduction to the kinetic Monte Carlo method*, vol. 235 of *NATO Science Series*. Holanda: Springer, NATO Publishing Unit, 2005.
- [64] W. G. Hoover, *Computational Statistical Mechanics*. Reino Unido: Elsevier Science Publishers Ltd., 1991.
- [65] M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Reino Unido: Oxford University Press, 1987.
- [66] M. P. Allen, “Molecular simulation methods for soft matter,” in *Modeling and Simulation of New Materials* (P. L. Garrido, P. I. Hurtado e J. Marro, eds.), AIP Conference Proceedings, (Estados Unidos da América), American Institute of Physics, 2009.
- [67] K. Binder, “Applications of Monte Carlo methods to statistical physics,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 60, p. 487, 1997.
- [68] K. Binder e D. W. Heerman, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Estados Unidos da América: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2 ed., 1992.
- [69] D. Goldberg, “What every computer scientist should know about floating-point arithmetic,” *ACM Comp. Surv.*, vol. 23, p. 5, 1991.
- [70] V. Privman, “Recent theoretical results for nonequilibrium deposition of submicron particles,” *J. Adhesion*, vol. 74, p. 421, 2000.
- [71] J. W. Evans, “Random and cooperative sequential adsorption,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 65, p. 1281, 1993.
- [72] E. L. Hinrichsen, J. Feder e T. Jøssang, “Geometry of random sequential adsorption,” *J. Stat. Phys.*, vol. 44, p. 793, 1986.
- [73] J. Talbot e P. Schaaf, “Random sequential adsorption of mixtures,” *Phys. Rev. A*, vol. 40, p. 422, 1989.

-
- [74] M. Tanemura, "On random complete packing by disks," *Ann. Inst. Stat. Math.*, vol. 31, p. 351, 1979.
- [75] N. A. M. Araújo e A. Cadilhe, "Attaining the jammed state: an algorithm for clean and patterned substrates." unpublished.
- [76] P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold e B. Kasemo, "Influence of polydispersity on adsorption of nanoparticles," *J. Coll. Int. Sci.*, vol. 241, p. 26, 2001.
- [77] C. Krüger e U. Jonas, "Synthesis and pH-selective adsorption of latex particles onto photolithographically patterned silane layers," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 252, p. 331, 2001.
- [78] H. Zheng, I. Lee, M. F. Rubner e P. T. Hammond, "Two component particle arrays on patterned polyelectrolyte multilayer templates," *Adv. Mat.*, vol. 14, p. 569, 2002.
- [79] I. Lee, H. Zheng, M. F. Rubner e P. T. Hammond, "Controlled cluster size in patterned particle arrays via directed adsorption on confined surfaces," *Adv. Mat.*, vol. 14, p. 572, 2002.
- [80] T. W. Odom, V. R. Thalladi, J. C. Love e G. M. Whitesides, "Generation of 30-50 nm structures using easily fabricated, composite PDMS masks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 12112, 2002.
- [81] J. Y. Chen, J. F. Klemic e M. Elimelech, "Micropatterning microscopic charge heterogeneity on flat surfaces for studying the interaction between colloidal particles and heterogeneously charged surfaces," *Nano Lett.*, vol. 2, p. 393, 2002.
- [82] D. Xia, D. Li, Y. Luo e S. R. J. Brueck, "An approach to lithographically defined self-assembled nanoparticle films," *Adv. Mat.*, vol. 18, p. 930, 2006.
- [83] A. N. Banerjee, R. Krishna e B. Das, "Size controlled deposition of Cu and Si nanoclusters by an ultra-high vacuum sputtering gas aggregation technique," *Appl. Phys. A*, vol. 90, p. 299, 2008.

-
- [84] T. Hihara e K. Sumiyama, "Formation and size control of a Ni cluster by plasma gas condensation," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, p. 5270, 1998.
- [85] D. V. Goia e E. Matijević, "Tailoring the particle size of monodispersed colloidal gold," *Coll. and Surf. A*, vol. 146, p. 139, 1999.
- [86] E. Matijević, "Monodispersed colloids: Art and science," *Langmuir*, vol. 2, p. 12, 1986.
- [87] E. Matijević, "Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges," *Langmuir*, vol. 10, p. 8, 1993.