SBI-IFUSP

305M810T4362

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Adsorção Seqüencial Unidimensional: Modelos para Automontagem Molecular

Alexandre Martins Melo

Orientadora: Prof. Dr. Marília Junqueira Caldas

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: T4362

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marília Junqueira Caldas – IFUSP

Prof. Dr. Tânia Tome M. de Castro – IFUSP

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira – IFSC-USP

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

São Paulo
2005

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

del. 15/08/05

530.417
M528a
M
Ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Melo, Alexandre Martins

Adsorção Sequencial Unidimensional: Modelos
para Automontagem de Moléculas. São Paulo
2005.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São
Paulo
Instituto de Física – Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas
Área de Concentração: Física

Unitermos:

- 1
- 2 1. Filmes finos;
- 3 2. Simulação computacional;
- 4 3. Métodos estatísticos.
- 5

USP/IF/SBI-056/2005

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Marília Junqueira Caldas, pela oportunidade que me foi dada. Aprendi muito com ela durante esses três anos, e sua competência é inspiração para todos.

Agradeço à minha família: meu pai Evaristo, minha mãe Rosângela, e minha irmã Gisele, pelo apoio, e por terem agüentado meu mau humor eventual.

Agradeço também à professora Helena Petrilli, por ter me orientado, durante minha graduação.

Obrigado ainda aos meus amigos Henrique, aos dois Marcelos, Benê, Liliana, Rodrigo, Giro, Carlos, Vicente, Sandro, Henady, Andrei, Marcelinho.

Agradeço ainda aos professores Alberto Petri e Neemias Alves de Lima pela ajuda imprescindível durante o mestrado.

Por fim, agradeço à CNPQ (auxílio financeiro), Fapesp (equipamento de projeto temático utilizado nas simulações), e ao IMMP (pela troca de experiências em congressos).

Dedico este trabalho à Luciana, que está tornando minha vida mais doce.

Resumo

Neste trabalho estudamos deposição de partículas em redes unidimensionais, com uma abordagem estatística a partir de modelos como adsorção seqüencial aleatória (RSA) e cooperativa (CSA). O objetivo é a simulação de formação de monocamadas oligoméricas automontadas em substratos, que se justifica devido aos recentes avanços, por um lado, na área experimental, na formação de SAMs (*self-assembled monolayers*) e produção de nanoestruturas e, por outro lado, na área teórica, no desenvolvimento de diversos modelos estocásticos para processos de adsorção seqüencial.

Introduzimos o modelo clássico de adsorção seqüencial aleatória, a nomenclatura utilizada, e estudamos algumas de suas características. Analisamos a fração da rede que permanece vazia após ser atingida a saturação, para oligômeros formados por um número k de unidades. Em seguida, estudamos a cinética de um processo RSA, primeiro para o caso de monômeros, depois para dímeros, e então para oligômeros maiores. A estrutura da camada para o caso de dímeros é examinada a partir da distribuição de tamanhos de grãos (número de k -meros adjacentes), e da função de correlação. Os dados obtidos nas nossas simulações de Monte Carlo são comparados com resultados de modelos estocásticos existentes na literatura.

A partir desse ponto, estudamos variações do processo de RSA simples. Adicionamos outro oligômero ao fluxo, chegando à adsorção seqüencial de misturas. Estudamos a maneira como a fração de cada um dos oligômeros no fluxo de moléculas influi tanto na dinâmica do preenchimento da camada, como na taxa de saturação da rede. Em seguida analisamos a influência do oligômero adicional na estrutura da monocamada automontada obtida. Como antes, sempre que possível os dados obtidos são comparados com resultados da literatura.

Introduzimos processos de relaxamento, chegando a adsorção-difusão, adsorção-evaporação, e adsorção-difusão-evaporação, em todos os casos compilando modelos estocásticos disponíveis na literatura e, onde possível, comparando as previsões desses modelos com resultados de nossas simulações numéricas. Assim como no caso RSA simples, ao estudar esses processos derivados de RSA, analisamos tanto a cinética dos processos (incluindo o estado final do sistema), quanto as estruturas formadas (através da função

de correlação e do tamanho de domínios), destacando as mudanças causadas quando se introduz processos de relaxamento durante a formação de uma SAM.

Por fim, estudamos processos cooperativos, em que o destino dos oligômeros sendo depositados depende da vizinhança em que se encontram. Como é usual em modelos estatísticos de deposição seqüencial, as "interações" são representadas por mudanças nas taxas de ocorrência de algum dos eventos, neste caso a difusão. Apresentamos dados inéditos, relativos ao modelo cooperativo de adsorção-difusão que simulamos numericamente, com o objetivo de demonstrar a influência que uma interação atrativa entre oligômeros pode ter na estrutura da monocamada depositada sobre o substrato. O objetivo é mostrar como a estrutura de um SAM pode fornecer indícios sobre as interações existentes entre os oligômeros.

Abstract

In this work we study particle deposition in one-dimensional lattices, through a statistical approach, using models such as random sequential adsorption (RSA) and cooperative sequential adsorption (CSA). The goal is to simulate the formation of oligomeric self-assembled monolayers (SAMs) on substrates, which are relevant right now important firstly because of recent advances in the experimental area, with manufacturing of nanostructures using SAMs, and secondly because of progresses in the theoretical field, with development of stochastic models of sequential adsorption processes.

We introduce the classical model of random sequential adsorption, the associated nomenclature, and some of its characteristics. We analyze the portion of the lattice that remains empty after reaching saturation, for oligomers formed with k units. Subsequently we study the kinetics of a RSA process, initially for the case of monomers, then for dimers, and lastly for larger species. The structure of the monolayer is analysed in terms of grain or domain size (probability distribution $p(n)$ for n contiguous oligomers), and correlation function, for dimers. Data obtained in our Monte Carlo simulations are compared with existing results in literature.

From this point on, we study variations of the simple RSA process. We add another oligomer to the flux, obtaining RSA of mixtures. We examine how the flux of each of the oligomers affects the filling of the monolayer: not only the final coverage saturation, but the kinetics of the process. We further analyze the influence of the additional oligomer in the structure of the monolayer obtained. Also here we compare our results with models from the literature.

We add relaxation to the adsorption processes, achieving adsorption-diffusion (RSAD), adsorption-desorption, and adsorption-diffusion-desorption, always compiling stochastic models available in the literature, and comparing our results where analytical models are available. As done previously with RSA, when studying these more complex processes, we analyze the kinetics (including the final coverage) as much as the resulting structure (correlation function and domain size distribution), highlighting changes caused by these relaxation processes.

In the final chapter we study cooperative processes, in which the destiny

of oligomers being adsorbed depends on their neighborhood. As usual in statistical models of sequential adsorption, the "interactions" are represented by changes of rates of some event (in this case, diffusion). We present new data, concerning the cooperative adsorption-diffusion model we simulated, aiming to demonstrate the influence an attractive interaction between oligomers may have in the structure of the monolayer formed on the substrate. The objective is illustrate how a SAM structure may give clues about the existence of interactions between oligomers.

Motivação

Nos últimos tempos houve grande avanço nas técnicas de deposição de moléculas em superfícies, obtendo-se filmes com características que dependem de fatores como temperatura e interações molécula-molécula e molécula-substrato. Atualmente já é possível, a partir de técnicas experimentais diversas, formar estruturas supramoleculares com tamanho e empacotamento específicos em função de interações não-covalentes entre moléculas individuais adsorvidas [1] (ver figura 1). Outras características de interesse, tais como propriedades eletrônicas, podem depender da maneira como ocorre o ordenamento no filme; por exemplo, o espectro de absorção ótica de camadas finas de oligotiofenos "deitados" em um substrato de polietileno tem o seu pico bem próximo da frequência de ressonância, enquanto que o espectro de oligotiofenos "de pé" tem o máximo deslocado para frequências mais altas [2].

Começam já a surgir cálculos de primeiros princípios de propriedades estruturais e eletrônicas de monocamadas de moléculas sobre superfícies, ou utilizando modelos de aglomerados moleculares com métodos de Hartree-Fock, ou em modelos de fatia periódica com métodos de Funcional de Densidade Local, ou com métodos tight-binding, etc. Esses cálculos nos permitem obter informações a respeito da estrutura do filme formado, energias de ligação, e características das ligações químicas entre as moléculas adsorvidas e o substrato. Entretanto métodos de primeiros princípios enfrentam diversos problemas; um deles é o tamanho do sistema, limitado devido ao custo computacional; assim, ou se escolhem pequenos aglomerados, ou devemos escolher pequenas células periódicas de superfície, que ditam já a montagem em camadas ordenadas do substrato. O tamanho pequeno dos aglomerados analisados acaba por resultar em diferenças nas energias de ligação e em outras características das ligações químicas, o que mostra que pequenos aglomerados não descrevem de maneira correta o que está acontecendo na superfície [3].

Por outro lado, observações através de técnicas de microscopia de tunelamento eletrônico de varredura [4, 5, 6, 7, 8, 9], permitem observar as características de camadas automontadas, que derivam de interações quânticas entre as moléculas, e entre a molécula e o substrato. Seria interessante poder

extrair, a partir das características da camada montada, informações a respeito dessas interações quânticas, e nesse sentido modelos estocásticos de deposição podem ser extremamente poderosos.

Nosso objetivo portanto é o estudo de monocamadas automontadas através de métodos de simulação estocástica para adsorção, difusão e evaporação de partículas em redes unidimensionais. Os modelos básicos utilizados foram adsorção sequencial aleatória (RSA) e adsorção sequencial cooperativa (CSA), a partir de simulações de Monte Carlo. Modelos RSA e CSA são utilizados no estudo de diversos problemas, tais como reações em cadeias poliméricas (uma dimensão) e em superfícies monocristalinas (duas dimensões), processos epidêmicos, padrões espaciais em sistemas ecológicos, crescimento de multicamadas, etc [10].

Através desses modelos de R&CSA desenvolvemos e implementamos códigos em fortran para o estudo de automontagem de moléculas em superfícies. Foram estudadas redes em uma dimensão, com métodos de aceleração dos cálculos, para permitir tempos de simulação mais longos, com ênfase na cinética dos processos de deposição; aos modelos básicos de R&CSA foram adicionados outros processos, tais como difusão, evaporação, e adsorção de misturas. Também foi dado enfoque à relação entre a estrutura das camadas obtidas e as características do substrato e das partículas sendo depositadas (ou seja, se interações partícula-partícula podem provocar mudanças na estrutura da camada formada, mudanças essas capazes de serem observadas através, por exemplo, da função de correlação).

Figura 1: Imagem STM de fios de trans-BCTBP porfirina em uma superfície Au(111). A extensão máxima é superior a 100 nm, e os fios formam-se num padrão de espinha de peixe. Ref. [1]

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Automontagem molecular	15
1.2	Monocamada automontada.	18
1.3	Aplicações.	20
1.4	Monte Carlo	21
2	Adsorção Sequencial Aleatória	25
2.1	RSA: Estudo do estado final	26
2.2	Cinética de RSA	31
2.2.1	Monômeros	31
2.2.2	Dímeros	31
2.3	Estrutura da monocamada	33
2.4	Conclusões	37
3	Misturas	45
3.1	Cinética	45
3.2	Distribuição de grãos	51
3.3	Correlação	52
3.4	Conclusões	52
4	RSA com relaxamento	63
4.1	RSA com difusão	64
4.1.1	Estrutura	67
4.2	Evaporação	69
4.3	Conclusões	75
5	Adsorção Sequencial Cooperativa	91
5.1	Introdução	91

5.2	Simulações	93
5.3	Conclusões	95
6	Sumário e conclusões	113
A	Algoritmos	119
A.1	Apenas um evento	119
A.2	Mais de um evento	120
A.3	Simulação Acelerada	133

Capítulo 1

Introdução

1.1 Automontagem molecular

Automontagem consiste na associação espontânea de muitos elementos formando uma estrutura. A automontagem molecular é a organização espontânea de moléculas em estruturas estáveis, cujo tamanho e forma são determinados de acordo com interações entre as moléculas ou entre as moléculas e o substrato. Portanto o desafio consiste em estudar quais as características necessárias das moléculas (e conseguir produzi-las), para que elas se auto-organizem na estrutura desejada.

Nesse processo, as moléculas que comporão a nova estrutura já devem existir. Além disso, nesse sistema não é possível ter controle sobre o posicionamento de uma molécula específica; as características das moléculas (tais como forma, polarizabilidade, dipolo magnético e massa) é que determinam o novo arranjo, de modo que o processo se desenvolve sozinho, depois de iniciado. Em outras palavras, o agregado é formado a partir das moléculas sem interferência externa. A estrutura final pode depender de fatores cinéticos, além de fatores termodinâmicos.

No caso de automontagem puramente termodinâmica, as moléculas devem poder mover-se aleatoriamente de modo que se posicionem somente de acordo com as interações entre elas; daí a necessidade de uma fase líquida (ou gasosa) ou de uma superfície extremamente "lisa". O trabalho de movimentar as moléculas pode ser feito a partir da energia térmica. Em muitos outros casos, a automontagem se realiza somente em substratos indutores, ou seja, a interação com o substrato é dominante.

Quando a automontagem de moléculas em uma superfície produz uma única camada, sem sobreposição, caracteriza-se o tipo especial de monocamada automontada ("self-assembled monolayers" ou SAMs) que pode ser fisissorvida (interações fracas) ou quimissorvida (ligações químicas), ver figura 1.1.

Essas montagens são diferentes dos filmes de Langmuir-Blodgett, pois nesses filmes o crescimento se dá na interface solvente-ar, não havendo qualquer interação real com o substrato. Quimissorção (ou adsorção química) é adsorção na qual as forças envolvidas são forças de valência da mesma espécie que aquelas operando na formação de compostos químicos. A existência de ligações entre átomos da molécula (funcionando como gancho) e da superfície pode resultar em monocamadas bastante estáveis [11]. O problema de distinguir entre quimissorção e fisissorção é basicamente o mesmo de distinguir entre interação química e física em geral. Não pode ser feita uma distinção absoluta, e existem casos intermediários, como por exemplo, adsorção envolvendo ligações fortes de hidrogênio ou transferência fraca de cargas [12].

Algumas características da quimissorção incluem:

1. o fenômeno é caracterizado por especificidade química;
2. mudanças no estado eletrônico podem ser detectadas por medições, tais como espectroscopia de ultravioleta, infravermelho ou microondas, ou por condutividade elétrica, ou susceptibilidade magnética;
3. a natureza química do oligômero pode ser alterada por dissociação ou reação de modo que se ocorrer evaporação a espécie original não possa ser recuperada; por isso a quimissorção pode ser irreversível;
4. a energia de quimissorção é da mesma ordem de magnitude da mudança de energia em uma reação química entre um sólido e um fluido: assim a quimissorção, tal como reações químicas em geral, pode ser exotérmica ou endotérmica e as magnitudes das mudanças de energia podem ser desde muito pequenas até muito grandes;
5. o passo elementar na quimissorção freqüentemente envolve uma energia de ativação;
6. se a energia de ativação para adsorção for grande, o equilíbrio pode nunca ser atingido, ou ser atingido de maneira muito lenta. Nos ca-

sos em que a energia de ativação para evaporação é alta, a remoção das espécies quimissorvidas da superfície pode ser possível apenas sob condições extremas de temperatura ou alto vácuo, ou por tratamento químico da superfície;

7. como as moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície por ligações de valência, elas irão ocupar certos sítios na superfície, e assim apenas uma camada (monocamada) de moléculas é formada.

Fisissorção (ou adsorção física) é adsorção na qual as forças envolvidas são forças intermoleculares (van der Waals, ligações pi, pontes de hidrogênio, ou dipolo-dipolo) da mesma espécie que aquelas responsáveis pela imperfeição de gases reais e condensação de vapores, e que não envolvem uma mudança significativa nos orbitais eletrônicos das espécies envolvidas.

Algumas características de fisissorção incluem:

1. o fenômeno é geral e ocorre em qualquer sistema sólido/fluido, apesar de que interações moleculares específicas podem ocorrer, devido a propriedades eletrônicas ou geométricas particulares do oligômero ou do substrato;
2. a evidência da perturbação nos estados eletrônicos do substrato e do oligômero sendo depositado é mínima;
3. as espécies adsorvidas são quimicamente idênticas àquelas na fase fluida, de modo que a natureza química do fluido não é alterada pela adsorção e subsequente evaporação;
4. a energia de interação entre as moléculas sendo depositadas e do substrato é mesma ordem de magnitude (geralmente maior) da energia de condensação das moléculas sendo depositadas;
5. o passo elementar na adsorção física de uma fase gasosa não envolve uma energia de ativação; entretanto o equilíbrio pode ser lento devido aos processos de transporte;
6. na adsorção física, o equilíbrio é estabelecido entre as moléculas sendo adsorvidas e a fase fluida. Em sistemas sólido/gás que não estejam sob pressão muito alta a extensão da adsorção física aumenta com o aumento da pressão do gás, e geralmente diminui com aumento da

temperatura. No casos de sistemas com histerese o equilíbrio pode ser metaestável;

7. sob condições apropriadas de pressão e temperatura, moléculas da fase gasosa podem ser adsorvidas mesmo que não estejam em contato direto com a superfície, formando multicamadas.

A automontagem é muito comum na natureza, e como alguns exemplos podemos citar proteínas de hemoglobina formadas a partir de polipeptídeos, ribossomos a partir de RNA e proteínas, micelas a partir de fosfolipídeos em soluções aquosas [13], ligamentos e cabelo a partir de colágeno e queratina, e teias de aranha a partir de proteínas [14].

Filmes de polímeros orgânicos de interesse tecnológico são pesquisados pelo grupo Nanomol¹, e destacam-se os tiolatos, que por terem uma terminação de enxofre são ancoráveis em superfícies de cobre e ouro, e polio-tiofenos ou poliparafenilenos de vinila (PPV), que são emissores de luz, e que são montados em várias superfícies sem ancoramento.

1.2 Monocamada automontada.

Monocamadas automontadas são montagens sobre substrato relativamente fáceis de se preparar e suficientemente robustas. O processo pode ser realizado em condições de temperatura ambiente, sem necessidade de laboratórios com ar especialmente puro. Além disso, SAMs podem ser montadas em diversos tipos de substratos, tais como ouro, dióxido de silício, silício, arseneto de gálio, prata, cobre, óxidos metálicos, titânio, platina, etc. Outra vantagem da automontagem molecular contra outros métodos de nanofabricação é que representa uma possibilidade de produção de estruturas em dimensões de alguns nanômetros até centenas de micrometros.

Monocamadas automontadas são, antes de tudo, um sistema modelo para o estudo de propriedades interfaciais, tais como adesão e fricção, devido ao grande controle da concentração de grupos funcionais na superfície. Por exemplo, superfícies polares, com grupos como o ciano, podem ser usados para investigar a contribuição de interações dipolo-dipolo em adesão de superfícies; ou então, grupos OH na superfície podem ajudar na explicação da importância de ligações de hidrogênio em fenômenos de superfície; ou ainda,

¹Página na internet: <http://nanomol.if.usp.br/>

SAMs com cadeias de álcools de extensão variável podem ser usadas para mapear as interações de polímeros com o substrato [15].

O conceito básico de formação de SAMs por química molhada é colocar o substrato em contato com uma solução que contenha moléculas capazes de ligarem-se a ele. Depois de um período que pode variar de alguns segundos a algumas horas, a SAM é formada, a partir de ligações químicas entre as moléculas e o substrato, e de interações entre as moléculas.

Um dos sistemas de SAMs mais estudados são os filmes de moléculas tioladas sobre superfícies de ouro (111). Isso porque SAMs são fáceis de preparar, apresentam alto grau de ordem em sua estrutura, e podem ter as propriedades de suas superfícies modificadas [5]. O ouro é a superfície escolhida com mais frequência para a formação de SAMs porque uma superfície limpa de ouro pode ser facilmente preparada; entretanto SAMs formados sobre Ag(111) possuem uma estabilidade química maior do que monocamadas sobre Au(111) [16].

Existem diversas técnicas para formar uma monocamada automontada. Uma das mais promissoras é impressão por microcontato [6]: estampas elastoméricas são formadas a partir de uma forma original, por meio de litografia ou outros métodos, tais como modelagem fotoquímica, impressão por feixe eletrônico e com microscópio de tunelamento eletrônico, foto-oxidação, impressão por feixe iônico, etc. A estampa é banhada em uma solução com a molécula que formará o SAM, e depois, pressionada sobre o substrato desejado. As estampas podem ser redes de microscopia eletrônica por transmissão, lâminas semicondutoras processadas fotolitograficamente e metalizadas, etc. Depois da secagem, as estampas são retiradas. As principais vantagens desse método são a sua simplicidade e a possibilidade de produzir grandes áreas de SAMs.

Além de química molhada, monocamadas automontadas também podem ser obtidas a partir de epitaxia por fase gasosa e por sublimação.

Na VPE o precursor difunde do fluxo de gás até a região do substrato, onde ocorre sua decomposição. O novo material é incorporado à camada, e depois ocorre a remoção dos subprodutos da reação [7]. A taxa de crescimento do filme, que ocorre após o substrato ter sido limpo, depende da concentração do gás "fonte" no gás "carregador" [17].

O processo de deposição por sublimação consiste na transferência de massa do material a ser sublimado para a camada que está sendo formada. O esquema clássico de sublimação-condensação tem alguns problemas, tais como as altas temperaturas necessárias e a falta de controle sobre o processo

de nucleação; no caso de crescimento de cristais, com a utilização de uma "semente" a partir da qual cresce o filme, é possível controlar o processo de nucleação [18]. A formação de filmes a partir de uma fase gasosa elimina efeitos do solvente, característicos da química molhada, na monocamada e no substrato, e muitas aplicações tecnológicas de SAMs podem exigir sua formação na ausência de solvente; entretanto adsorção por sublimação a vácuo pode levar à formação de multicamadas, tornando a fabricação de monocamadas moleculares mais difícil de controlar. Resultados experimentais sugerem que a composição e a natureza química do filme dependem da taxa de evaporação, ou seja, da temperatura na qual ocorre a sublimação [8].

1.3 Aplicações.

Ao contrário de filmes finos feitos por outros métodos, como epitaxia de feixe molecular, ou deposição química a vapor, SAMs apresentam alta ordenação, e podem incorporar uma grande variedade de grupos funcionais, o que resulta na produção de superfícies com interações bem específicas e abre diversas possibilidades de aplicações tecnológicas de SAMs.

Espera-se que métodos de automontagem possam ser utilizados em alguns processos na produção de componentes eletrônicos. Assim a automontagem tomaria o lugar de outros métodos na fabricação de materiais e instrumentos nos estágios em que fosse conveniente em termos de custo e eficiência.

Um exemplo é a produção de linhas de estireno em uma superfície (100) de silício coberta com átomos de hidrogênio: um átomo de hidrogênio é retirado da superfície com um microscópio de tunelamento eletrônico, criando-se assim um sítio no qual uma molécula de estireno pode ser adsorvida. Forma-se um radical que retira um átomo de hidrogênio adjacente da superfície, disponibilizando outro sítio para que a reação prossiga. Pretende-se aperfeiçoar esta técnica para a criação de fios com apenas uma molécula de largura, ou para a conexão de nanoestruturas [9].

Automontagem pode ser utilizada também para impressão de materiais em uma escala micrométrica utilizando SAMs como modelos. Outras aplicações são passivação de superfícies (por exemplo, para direcionar processos de deposição química a vapor), resistência contra ácidos na fabricação de estruturas metálicas por gravura a água forte, fabricação de colóides, produção de elementos óticos a partir de impressão por microcontato, etc.

Entre recentes avanços com instrumentos extremamente pequenos cons-

truídos a partir de monocamadas automontadas, podemos citar nanofios [1, 19], diodos [20] e nanoaparelhos com memória eletronicamente programável [21].

Por ser impraticável estudar automontagem de sistemas muito grandes a partir de cálculos *ab initio*, justifica-se uma abordagem estatística do problema, através de métodos de Monte Carlo.

1.4 Monte Carlo

Como mencionado na seção de motivação, existem já cálculos atomísticos quânticos, 'ab initio' e semiempíricos, de SAMs, que entretanto devem se ater a pequenos sistemas, ou sistemas altamente ordenados. O uso de métodos da mecânica estatística pode ajudar muito no estudo desses problemas.

Métodos de Monte Carlo utilizam listas de números pseudo-aleatórios para resolver problemas cuja solução analítica é muito complicada, por exemplo, integração de equações (que não é um problema aleatório). Métodos de Monte Carlo tratam deste problema por meios bastante diferentes de outros métodos numéricos de integração. Enquanto estes últimos fazem aproximações polinomiais do integrando, métodos MC utilizam uma lista de números pseudo-aleatórios (x_i) para calcular o valor médio da função, $\langle f \rangle$:

$$\langle f \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$

onde N é o número de pontos escolhidos no intervalo $[a, b]$, e $f(x_i)$ é o valor da função f no ponto x_i . Para obter a estimativa da integral no intervalo $[a, b]$, é necessário multiplicar o valor médio da função pela extensão do intervalo. Assim, para N muito grande, temos que [22]

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle f \rangle_N = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx \quad (1.1)$$

Métodos MC são utilizados em integração quando outras técnicas são muito difíceis ou impossíveis de serem utilizadas. Outra situação em que métodos MC são mais eficientes é quando temos muitas dimensões no integrando, já que o erro de integrar com MC não muda com o acréscimo de mais dimensões [22].

Além de integração, métodos de Monte Carlo são muito usados para simular processos verdadeiramente aleatórios. Uma das primeiras aplicações foi no desenho de reatores nucleares, especificamente para bloquear nêutrons. Pode-se imaginar o nêutron movendo-se pelo material bloqueador, encontrando vários núcleos e sendo espalhado; depois de algumas colisões, qualquer memória que o nêutron tinha de suas condições iniciais foram esquecidas; ou seja, não existe correlação entre o resultado de uma colisão em particular e as condições iniciais: o resultado para cada colisão é *aleatório*. Processos assim são chamados estocásticos ². Para uma introdução à teoria dos processos estocásticos, ver ref. [23].

Métodos de Monte Carlo são utilizados como ferramenta no auxílio à pesquisa nos mais variados campos, entre os quais podemos citar: desenho de reator nuclear[24], cromodinâmica quântica[25], terapia de câncer por radiação[26], fluxo de tráfego[27], evolução estelar[28], econometria[29].

A aplicação de métodos Monte Carlo no estudo de sistemas de muitos corpos interagentes não é trivial. Não faremos aqui uma exposição sobre o assunto; para mais detalhes, ver referência [30].

Deve-se ressaltar que, como os números *pseudo-aleatórios* são gerados por algoritmos de computador, não são realmente aleatórios, já que são gerados por um algoritmo determinístico. Apesar disso, a série de números gerada tem propriedades estatísticas similares às de uma série de números aleatórios, a saber: distribuição uniforme, e números não-correlacionados; entretanto estes números são chamados pseudo-aleatórios para serem distinguidos de processos físicos intrinsecamente aleatórios, tais como o tempo entre clicks num contador Geiger próximo de uma fonte radiativa[31]. Assim, é preciso saber se a qualidade do gerador de números utilizado é compatível com a tarefa que temos em mãos. Geradores de má qualidade podem fornecer listas de números com tendências, portanto aumentando o erro das soluções aproximadas obtidas pelo método de Monte Carlo [32]. ³

Métodos de Monte Carlo foram já extensamente utilizados para simular processos de deposição como os que trataremos aqui, assim em vários casos poderemos comparar nossos resultados com a literatura [10, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44]. p

²Um processo estocástico depende de variáveis estocásticas; variáveis estocásticas são variáveis aleatórias que dependem de um parâmetro, geralmente o tempo.

³Em problemas RSA, onde utilizam-se números pseudo-aleatórios para escolher sítios na rede, se o gerador for de baixa qualidade, os números sucessivos na lista tornam-se tão correlacionados que alguns sítios nunca são visitados.

O objetivo do nosso trabalho será o estudo da montagem de monocamadas de oligômeros em redes unidimensionais, através de modelos de adsorção sequencial aleatória e cooperativa. Nestes modelos, a molécula é descrita por unidades estruturais ("meros"), que conectam-se uma à outra por ligações covalentes, para formar o oligômero. Mesmo polímeros muito grandes, cujas estruturas podem variar enormemente, podem ser expressos como combinações de um número limitado de unidades estruturais diferentes. Define-se um homopolímero quando um único tipo de unidade estrutural é suficiente para representar a molécula.

As unidades estruturais podem estar conectadas de inúmeras maneiras, e com várias topologias. Nos polímeros mais simples, os *polímeros lineares*, as unidades estruturais conectam-se em uma sequência linear com topologia constante.

No nosso modelo unidimensional, a rede representa linha sobre a qual os oligômeros são adsorvidos. Utilizaremos a notação usual *k*-mero para representar um oligômero linear com número *k* de meros na sua estrutura. Em todo o nosso trabalho, consideramos que a rede é totalmente comensurável ao *k*-mero (ou *k*-meros) considerado, e não existe interação diferencial *k*-mero/rede, ou seja, não existem sítios especiais na rede. Além disso, os oligômeros também não têm nenhuma propriedade direcional: simulamos homo-oligômeros apolares e sem distinção "cabeça-cauda".

No próximo capítulo, estudaremos o modelo de adsorção mais simples, RSA puro. No capítulo 3, estudaremos RSA de misturas, no 4, RSA com difusão e evaporação. No capítulo 5, levaremos em conta também interação oligômero/oligômero (cooperatividade). No apêndice A discutimos os algoritmos utilizados nas simulações; em especial na seção A.3 descrevemos uma variação do algoritmo que permite economizar tempo computacional em algumas situações, e obtemos o incremento de tempo a ser utilizado a cada passo de Monte Carlo.

Fisissorção:
O átomo de enxofre está completamente saturado.

Intermediário:
O átomo de enxofre não está saturado, mas a ligação não é claramente definida (metal no substrato).

Quimissorção:
O átomo de silício perde um hidrogênio e se liga covalentemente ao radical.

Figura 1.1: Exemplos de adsorção: física (tiofeno sobre substratos), caso intermediário (tiolatos sobre ouro), e química (estirenos em silício).

Capítulo 2

Adsorção Sequencial Aleatória

Pode-se dizer que os estudos de deposição de partículas em rede se iniciaram com Flory, que em 1939 obteve analiticamente a taxa de saturação de uma reação em que ocorre condensação de grupos funcionais adjacentes de uma cadeia polimérica. Nesse caso, o acoplamento de pares de grupos funcionais acaba por deixar grupos isolados entre vizinhos que já reagiram; por isso, o limite estequiométrico da reação não é atingido. A condensação de grupos funcionais é análoga à adsorção sequencial aleatória (RSA) de dímeros em uma rede unidimensional, portanto o cálculo da fração de grupos que não reagem pode ser analisado como um problema estatístico, e Flory descobriu por análise combinatória a proporção desse grupo. [33].

Os sítios nos quais os k -meros são adsorvidos são escolhidos de maneira aleatória, e as tentativas de deposição acontecem uma após a outra, isto é, sequencialmente; daí o nome apropriado de adsorção sequencial aleatória. Como estamos interessados no estudo de SAMs, tratamos aqui do preenchimento de uma única camada, com apenas dois estados por sítio (ocupado ou vazio). Sobre RSA envolvendo mais de uma camada, ou preenchimento mais complexo, consultar refs. [45, 46, 47].

Uma característica importante deste modelo é que todos os sítios são equivalentes, ou seja, a probabilidade da reação (no caso, adsorção do k -mero) não depende da posição do sítio na rede. A razão de sucesso r_d de uma deposição também não depende da condição dos sítios próximos (ocupados ou vazios). É uma situação análoga a quando não há interação molécula-molécula ou molécula-substrato. O modelo mais simples é conseguido para RSA de um único tipo de oligômero, ou seja, um determinado k define todos os k -meros, que é o objeto deste capítulo.

Existem pelo menos dois tipos de investigação sobre o resultado da RSA, mesmo nesse caso mais simples: de um lado, podemos analisar o resultado final, ou seja, as características da cobertura da rede em $t \rightarrow \infty$ (fração de sítios vazios, e função de correlação); de outro ponto de vista, podemos estudar a evolução temporal do processo, e acompanhar a cobertura da rede.

2.1 RSA: Estudo do estado final

Iniciamos por descrever nosso algoritmo para RSA simples de k -meros idênticos.

Como não há difusão, para $k > 1$ formam-se durante a deposição grupos de sítios incapazes de adsorverem k -meros, pois têm uma extensão menor que as espécies sendo depositadas. Isso resulta em uma taxa de saturação, um ponto no qual existe uma fração de sítios que não têm mais condições de serem ocupados.

Em nosso modelo por simplicidade cada mero ocupa um sítio da rede, e o procedimento é como segue:

- inicialmente todos os sítios estão vazios;
- os k -meros não podem se sobrepor uns aos outros;
- usamos condições periódicas de contorno, ou seja, um trímero pode ocupar as posições $[N-1, N, 1]$ por exemplo, em uma rede com N sítios na célula unitária;
- um sítio n é escolhido aleatoriamente; todos os sítios da rede têm a mesma chance de serem escolhidos a cada passo de Monte Carlo;
- verifica-se a possibilidade de realizar a deposição de um k -mero com k unidades, começando no sítio n . A tentativa obtém sucesso se os sítios $n, n+1, \dots, n+k-1$ estiverem todos vazios; caso contrário, a tentativa falha (ver figura 2.1);
- após uma tentativa fracassada, a partícula é removida, ou em outras palavras, sua posição é tornada aleatória (o k -mero não fica flutuando próximo do sítio n , de modo que uma tentativa fracassada em n não aumenta a probabilidade de deposição na região vizinha a n);

2.1. RSA: ESTUDO DO ESTADO FINAL

n	opções	S_n
0	-	0
1	○	1
2	⊗ ⊗	0
3	⊗ ⊗ ○	1
4	⊗ ⊗ ○ ○ ○ ○ ⊗ ⊗ ○ ⊗ ⊗ ○	$\frac{2S_2+2S_1}{3}$
5	⊗ ⊗ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ⊗ ⊗ ○ ⊗ ⊗ ○ ○ ○ ○ ⊗ ⊗ ○	$\frac{2S_3+2S_2+2S_1}{4}$

Tabela 2.1: Ilustração, para redes finitas de N sítios, dos resultados, para a primeira deposição de dímeros. S_N é o número de sítios não-reagidos.

- o preenchimento pode prosseguir de acordo com a disponibilidade de tempo de processamento ou, no caso de RSA simples, até que a rede atinja o ponto de saturação (sem possibilidade de novas deposições).

No caso de deposição de monômeros, claramente a rede será totalmente ocupada para $t \rightarrow \infty$. É possível calcular, por análise combinatória, a fração de sítios que permanecem vazios em uma rede finita (sem condições periódicas de contorno), no caso de RSA de dímeros, após o fim da reação [33]. Consideremos uma rede com N sítios; seja S_N o número de sítios não-reagidos no final da reação. Assim, $S_0 = 0$, $S_1 = 1$, $S_2 = 0$, e $S_3 = 1$. Para $N = 4$, temos duas opções que resultam em $S_4 = 0 = S_2$, e uma possibilidade que resulta em $S_4 = 2 = 2S_1$, de modo que $S_4 = \frac{2S_2+2S_1}{3}$. Para $n = 5$, temos duas opções que resultam em $S_5 = S_3$ e duas que resultam em $S_5 = S_1 + S_2$; assim, $S_5 = \frac{2S_3+2S_2+2S_1}{4}$ (ver tabela 2.1).

Continuando desta maneira, obtemos:

$$S_N = \left(\frac{2}{N-1} \right) (S_1 + S_2 + \dots + S_{N-2}) \quad (2.1)$$

$$(N-2)S_{N-1} = 2(S_1 + S_2 + \dots + S_{N-3}) \quad (2.2)$$

Subtraindo a equação 2.1 da equação 2.2, obtemos:

$$-S_{N-1} + (N-1)S_{N-1} - (N-1)S_N = -2S_{N-2}$$

$$-(N-1)\Delta_N = -S_{N-2} - S_{N-2} + S_{N-1}$$

onde introduzimos $\Delta_N = S_N - S_{N-1}$, assim

$$(N-1)\Delta_N = S_{N-2} - \Delta_{N-1} \quad (2.3)$$

e de novo, equivalentemente

$$(N-2)\Delta_{N-1} = S_{N-3} - \Delta_{N-2} \quad (2.4)$$

Subtraindo equação 2.4 da equação 2.3:

$$\Delta_N - \Delta_{N-1} = \frac{-2}{N-1}(\Delta_{N-1} - \Delta_{N-2}) \quad (2.5)$$

$$\Delta_N - \Delta_{N-1} = \frac{-2}{N-1} \left(\frac{-2}{N-2} \right) (\Delta_{N-2} - \Delta_{N-3})$$

$$\Delta_N - \Delta_{N-1} = \frac{(-2)^{N-1}}{(N-1)!} (\Delta_1 - \Delta_0) \quad (2.6)$$

É possível obter o valor do termo $\Delta_1 - \Delta_0$ usando a equação 2.5 com $N = 2$:

$$\Delta_2 - \Delta_1 = (-2)(\Delta_1 - \Delta_0)$$

$$\Delta_2 = S_2 - S_1 = 0 - (+1) = -1$$

$$\Delta_1 = S_1 - S_0 = 1$$

$$-1 - 1 = -2(\Delta_1 - \Delta_0) \Rightarrow \Delta_1 - \Delta_0 = 1$$

Continuando agora da equação 2.6:

$$\Delta_N = \frac{(-2)^{N-1}}{(N-1)!} + \Delta_{N-1}$$

$$\Delta_N = \frac{(-2)^{N-1}}{(N-1)!} + \frac{(-2)^{N-2}}{(N-2)!} + \Delta_{N-2}$$

$$\Delta_N = \frac{(-2)^{N-1}}{(N-1)!} + \frac{(-2)^{N-2}}{(N-2)!} + \dots + \frac{(-2)^3}{3!} + \frac{(-2)^2}{2!} + \frac{(-2)^1}{1!} + \Delta_1$$

$$\Delta_N = \frac{(-2)^{N-1}}{(N-1)!} + \frac{(-2)^{N-2}}{(N-2)!} + \dots + \frac{(-8)}{3!} + \frac{4}{2!} + \frac{(-2)}{1!} + 1$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta_N = \sum_0^{\infty} \frac{(-2)^N}{N!} = e^{-2} \quad (2.7)$$

Portanto no caso de RSA de dímeros em uma rede finita com N sítios, após o fim da reação, temos $\frac{1}{e^2}$ ou aproximadamente 13,5% dos sítios que permanecem vazios, incapazes de adsorver mais dímeros.

Para $k > 2$, o valor de saturação da rede também pode ser calculado de maneira exata, em uma dimensão, a partir de equações da taxa de variação no tempo de densidades de n -pletos de sítios não reagidos (q_l) [35]; considerando-se o número de sítios na rede como $N \rightarrow \infty$, o sistema resultante tem um número infinito de equações. Entretanto vacâncias em uma dimensão têm a característica de dividir a rede em duas redes distintas, com $N-1$ sítios; tem-se então duas sub-redes, desconectadas, de modo que a adsorção em uma não é afetada pela configuração dos sítios na outra sub-rede. Esta propriedade possibilita fazer truncamentos no sistema de equações, permitindo obter informações sobre a dependência temporal de n -pletos de sítios vazios, e também sobre o valor de saturação. No caso de RSA com dímeros, apenas sítios isolados sobreviverão após atingida a taxa de saturação; contudo no caso de preenchimento de oligômeros maiores teremos, no estado de saturação, pares de sítios vazios (ou dupletos), tripletos, etc, até $(n-1)$ -pletos. Calculando-se o número desses sítios vazios após a saturação, chega-se ao número de sítios reagidos θ :

$$q_l(\tau) = 2 \int_{e^{-\tau}}^1 (1-x)x^{l-k+1} \exp \left(-2 \sum_{n=1}^{k-1} n^{-1}(1-x^n) \right) dx \quad (2.8)$$

para $k-1 \leq l \leq 2k-2$

$$q_l(\tau) = e^{-(l-2k+2)\tau} (1-e^{-\tau})^2 \exp \left(-2 \sum_{n=1}^{k-1} n^{-1}(1-e^{-n\tau}) \right) \quad (2.9)$$

para $l \geq 2k-2$

$$\theta(\tau \rightarrow \infty) = \sum_{n=1}^{k-1} q_l(\tau \rightarrow \infty) \quad (2.10)$$

Assim a extensão da reação é dada por:

$$\theta(T) = k \int_{e^{-T}}^1 \exp \left(-2 \sum_{n=1}^{k-1} n^{-1}(1-x^n) \right) dx \quad (2.11)$$

onde n é o número de sítios consecutivos vazios num n -pleto, k é o número de sítios que um oligômero sendo depositado ocupa, e T é o tempo de Monte Carlo (que representa o tempo necessário para que, em média, cada um dos sítios da rede sofra uma tentativa de adsorção; portanto $T = n \cdot N$, onde n é o número de passos de Monte Carlo, e N é o número de sítios na rede).

O valor exato da porcentagem da rede que permanece ocupada após o final da reação, dado pela equação 2.11, é comparado com os valores obtidos neste trabalho em simulações de Monte Carlo (cada valor obtido em dez simulações em redes de 10^6 sítios) na tabela 2.2. Observando a tabela, notamos que à medida que aumentamos o valor de k , aumenta também a incerteza final. Isto é reflexo da influência do tamanho efetivo da rede (em número possível de oligômeros depositados). No caso do k -mero com $k=1000$, a rede efetiva é significativamente menor que para $k=1$. Ou seja, mesmo com condições periódicas de contorno devemos ter cuidado ao escolher tamanhos de rede (célula unitária) grandes o suficiente para justificar o uso do método MC.

k	θ_1	θ_2
1	1.0000(0)	1
2	0.8648(3)	0.8646
3	0.8240(3)	0.8236
4	0.8038(4)	0.8038
5	0.7920(3)	0.7922
6	0.7845(3)	0.7846
7	0.7791(4)	0.7792
8	0.7751(4)	0.7751
9	0.7717(12)	0.7720
10	0.7693(6)	0.7695
100	0.750(2)	0.7497
1000	0.744(5)	0.7478

Tabela 2.2: Valores finais de ocupação de uma rede de 10^6 sítios, para vários tamanhos de oligômeros. Comparação entre a taxa final de ocupação da rede obtida aqui, numericamente (θ_1), com aquela obtida a partir de equações de variações nas densidades de $(k-1)$ -pletos (θ_2). A incerteza é o desvio padrão em dez simulações.

Note-se que o valor de saturação da rede converge, para k muito grandes, para o valor $\theta_\infty = 0,7476...$ característico do problema contínuo, conhecido

como *car parking problem*. Num processo RSA o valor de saturação θ_∞ depende da configuração inicial (neste caso, rede vazia); se após chegarmos ao valor de saturação θ_1 , tivéssemos um período de apenas difusão, e após esse período fosse reiniciada a adsorção sequencial aleatória, chegaríamos a um outro valor $\theta_2 > \theta_1$, e assim por diante; existe então uma quebra de ergodicidade. Um sistema em equilíbrio, ao contrário, não tem memória do estado inicial [50].

2.2 Cinética de RSA

Também a evolução temporal foi analisada analiticamente [34, 35], e é diferente para cada tamanho de k -mero.

2.2.1 Monômeros

A variação na fração de sítios vazios da rede ρ no tempo depende da probabilidade que uma tentativa de adsorção obtenha sucesso, p . Como no caso de monômero, cada adsorção diminui em 1 o número de sítios vazios, temos:

$$\frac{d\rho}{dt} = -p$$

visto que $p = \rho$ (para monômeros), segue que:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho$$

$$\rho = e^{-t} = e^{-\frac{T}{N}} \quad (2.12)$$

A rede aproxima-se da cobertura de saturação de maneira exponencial.

2.2.2 Dímeros

Em 1963, Reiss e Cohen obtiveram analiticamente a dependência temporal da cobertura da rede na deposição de dímeros sem difusão, tanto para redes com condições fixas de contorno, como para redes com condições periódicas (no caso unidimensional, equivalentes a anéis). No caso de uma rede com condições fixas de contorno, a probabilidade de um sítio não ter reagido

ainda após determinado tempo depende da posição deste sítio na rede (efeito de tamanho finito da rede) [34].

Descreveremos a seguir o modelo dos autores Reiss e Cohen [34] para um processo de RSA de dímeros, de uma rede infinita em uma dimensão, usando equações que relacionam a taxa de adsorção nos sítios com a concentração de sítios vazios disponíveis para deposição.

Seja $C_n(t)$ o número de n-pletos vazios no tempo t , e $k(t)dt$ a probabilidade de um n-mero ocupar n sítios no intervalo $[t, t + dt]$.

Como o número de n-pletos sempre cairá com cada adsorção, a variação do número de n-pletos $C_n(t)$ será negativa (equação 2.13). Um n-pleto pode ser destruído de $(n-1)$ maneiras diferentes por dímeros (que ocupam dois de seus sítios, ver figura 2.2A), assim a variação em $C_n(t)$ dependerá do número de n-pletos disponíveis. Um n-pleto também pode ser destruído se um dímero ocupar um sítio em uma das duas extremidades, e outro sítio fora do n-pleto; entretanto o sítio exterior ao n-pleto pertence a um $(n+1)$ -pleto que contém o n-pleto, e portanto a variação em $C_n(t)$ dependerá também do número de $(n+1)$ -pletos (ver figura 2.2B):

$$-\frac{d}{dt}C_n = k(t) [(n-1)C_n + 2C_{n+1}] \quad (2.13)$$

Inicialmente o número de n-pletos é $C_n(0) = N - n + 1$.

A solução da equação 2.13 é:

$$C_n = e^{-(n-1)z} \sum_{s=0}^{N-n} (N-n-s+1) \frac{[2e^{-z}-2]^s}{s!} \quad (2.14)$$

onde $z = \int_0^t k(t)dt \Rightarrow dz = k(t)dt$

A fração de sítios que sobrevivem após um passo de Monte Carlo é:

$$P_n(z) = \frac{C_n}{N-n+1}$$

$$P_n(z) = e^{-(n-1)z} \sum_{s=0}^{N-n} \left(1 - \frac{s}{N-n+1}\right) \frac{[2e^{-z}-2]^s}{s!} \quad (2.15)$$

Para uma cadeia infinita ($N \rightarrow \infty$) temos, para n finito:

$$P_n(z) = e^{-(n-1)z} \sum_{s=0}^{N-n} \frac{[2e^{-z}-2]^s}{s!}$$

2.3. ESTRUTURA DA MONOCAMADA

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P_n(z) = e^{-(n-1)z} \exp(2e^{-z} - 2) \quad (2.16)$$

O número de singletos na nova unidade de tempo z é:

$$P_1(z) = \exp(2e^{-z} - 2) \quad (2.17)$$

e com o tempo tendendo ao infinito, o número de sítios vazios será

$$\lim_{z \rightarrow \infty} P_1(z) = e^{-2} \quad (2.18)$$

que é idêntico ao resultado obtido na equação 2.7.

Na Figura 2.3, temos dados de simulação de RSA para dímeros, comparada à função da equação 2.17. Notamos que a função $P_1(z)$ descreve perfeitamente o comportamento da densidade de sítios vazios na rede infinita no decorrer do tempo.

Passando à cinética da RSA de oligômeros com $k > 2$, nota-se que quando aumentamos o tamanho do oligômero sendo depositado, a velocidade de preenchimento da rede torna-se maior no início, entretanto a porcentagem de sítios ocupados após a saturação diminui, de acordo com a equação 2.11 (ver Figura 2.4).

Pode-se chegar à quantidade de sítios ocupados em um dado instante em um processo de RSA de um oligômero, integrando numericamente a integral da equação 2.11. Por exemplo, para pentâmeros, essa equação fica:

$$\theta(t) = 5 \int_{e^{-t}}^1 \exp \left[-2 \left((1-x) + \frac{(1-x^2)}{2} + \frac{(1-x^3)}{3} + \frac{(1-x^4)}{4} \right) \right] dx \quad (2.19)$$

A Figura 2.5 compara dados de ocupação da rede obtidos em simulação com aqueles obtidos a partir da equação 2.19.

2.3 Estrutura da monocamada

Em uma adsorção sequencial aleatória, todo o processo de preenchimento da rede, inclusive o estado final de saturação, está fora do equilíbrio termodinâmico, devido à irreversibilidade das adsorções e à falta de mobilidade na superfície. A ocupação de sítios e a natureza irreversível do processo

resultam em estruturas que são notadamente distintas das configurações de equilíbrio correspondentes, exceto para baixas densidades.

Processos reais de deposição de monocamadas situam-se entre os dois extremos, deposição em equilíbrio e RSA (fora do equilíbrio). Dependendo de que tipo de processo está acontecendo, tem-se diferentes estruturas na monocamada depositada; para estudar essas estruturas, é preciso investigar outros aspectos além da cobertura da rede, tais como correlação espacial e estrutura de grãos.

Na figura 2.6 temos a distribuição de probabilidades de se encontrar um dado número de dímeros juntos (um grão, ou domínio). Nota-se que o decaimento dessa distribuição de probabilidades é uma exponencial, sendo que a probabilidade maior é de encontrarmos um dímero isolado entre vacâncias, e a probabilidade de encontrar grãos maiores diminui rapidamente.

A função de correlação espacial $g(r)$ mede a influência que um oligômero exerce sobre o posicionamento de outro oligômero, e depende de $\chi(r)$ (quantidade de pares de partículas que estão a distância $r \leq x < r + \Delta r$) e η (quantidade de pares de partículas que estão à distância $k \leq x < r_{max} + \Delta r$, onde k é a distância mínima entre o começo de um k -mero e começo do próximo, já que os k -meros não podem se sobrepor, e r_{max} é a distância máxima em que calculamos a função de correlação).

Visto que trabalhamos com sítios da rede com tamanho unitário, e com k -meros sempre ocupando valores múltiplos de 1 na rede, foi natural definirmos $\Delta r = 1$. Seja ι o número de intervalos de tamanho Δr no intervalo $[k, r_{max} + \Delta r]$:

$$\iota \cdot \Delta r = r_{max} \Rightarrow \iota = \frac{r_{max}}{\Delta r}$$

Vamos definir $\bar{\eta}$ como o número η de pares de partículas que estão a distância $[k, r + \Delta r]$ dividido pelo número de intervalos ι :

$$\bar{\eta} = \frac{\eta}{\iota} = \eta \frac{\Delta r}{r_{max}}$$

É conveniente normalizar a função de correlação, de modo que $g(r) = 1$ signifique que as partículas à distância r não estão correlacionadas:

$$g(r) = \frac{\chi(r)}{\bar{\eta}} = \frac{\chi(r)}{\eta} \frac{r_{max}}{\Delta r} \quad (2.20)$$

Sólidos, líquidos e gases têm funções de correlação bem características, e $g(r)$ também nos diz o quão estruturada uma monocamada está (a extensão da correlação, a velocidade de seu decaimento, etc). Por exemplo, se $g(r)$ vai a 1 muito rapidamente, oligômeros distantes entre si estão totalmente descorrelacionados, e o sistema como um todo é desorganizado. Por outro lado, se $g(r)$ diminuir lentamente com a distância, significa que oligômeros bastante distantes sofrem influência um do outro, e o sistema está organizado.

No caso de deposição de segmentos em uma linha (contínuo), a cinética do processo é determinada pela equação:

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = P(l, t) \quad (2.21)$$

onde $\rho(t)$ é a densidade de partículas na linha num instante t , l é o comprimento dos segmentos e $P(l, t)$ é a probabilidade de encontrar um intervalo vazio de comprimento igual ou superior a l .

No caso de RSA de k -meros em uma rede, deve-se trabalhar com a probabilidade de encontrar uma sequência de no mínimo v sítios vazios, $P_k(v, z)$:

$$z \frac{\partial}{\partial z} P_k(v, z) = 2 \sum_{n=1}^{k-1} P_k(v+n, z) + (v-k+1) P_k(v, z) \quad (2.22)$$

para $v \geq k$, onde $z = e^{-\frac{t}{\tau}}$.

Depois de manipulações algébricas chega-se à função de correlação $g_k(v, t)$ fazendo uso de cálculo numérico. No caso de dímeros existe uma expressão explícita para a função de correlação [36], que podemos utilizar para comparação com nossos resultados:

$$\rho_2^2 g_2(v+2, t) - \rho_2^2 = -2 \exp\left(-2(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}))^{2n+v+3}}{(2n+v+3)!} \quad (2.23)$$

Fazendo $t \rightarrow \infty$, $v' = v+2$ e dividindo ambos os lados da equação por $\rho_2^2(\infty)$ obtemos:

$$g_2(v, t \rightarrow \infty) = 1 - \frac{2}{\rho_2^2(t \rightarrow \infty)} e^{-2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2)^{2n+v'+1}}{(2n+v'+1)!} \quad (2.24)$$

Na tabela 2.3 temos os resultados de simulação, com rede de 10^6 sítios, de RSA de dímeros, comparados a valores obtidos a partir da equação 2.24.

Percebe-se que os dados obtidos na simulação concordam bem com os valores previstos teoricamente.

r	$g_{sim}(r)$	$g_{teo}(r)$
2	1.5900	1.5890
3	0.7275	0.7241
4	1.1060	1.1063
5	0.9680	0.9654
6	1.0111	1.0097
7	0.9994	0.9976
8	1.0010	1.0005
9	1.0033	0.9999
10	1.0001	1.0000

Tabela 2.3: Correlação entre dímeros, após saturação. Comparação entre $g(r)$ obtido numericamente com aquela obtida teoricamente. r é a distância do início de um dímero ao início do próximo dímero.

De modo geral a função de correlação $g(r)$ tem curto alcance: para $r \geq 3k$ $g(r)$ é praticamente igual a 1; seu valor máximo acontece sempre para $r=k$, que representa contato entre os dois k -meros, e existe um segundo pico, menor, para $r=2k$ (ver figura 2.7). Aumentando-se o valor de k aumenta-se também o valor de $g(r=k)$, até que, no limite de $k \rightarrow \infty$, tem-se uma divergência logarítmica na região de contato (aumentando-se o valor de k a curva converge para a curva do caso contínuo). Em comparação com a correlação de um processo em equilíbrio, a correlação $g(r)$ de um processo RSA tem alcance bem menor, apresentando um número bem reduzido de oscilações grandes.

A estrutura da camada (e suas diversas representações matemáticas, tais como distribuição do tamanho de grãos, função de correlação e distribuição de distância entre oligômeros) varia ao longo do tempo em um processo RSA, e permanecem indícios da ordem de chegada das partículas na camada. Essa "memória" evidencia a natureza intrinsecamente irreversível de um processo RSA [48].

2.4 Conclusões

Neste capítulo revimos vários modelos analíticos de adsorção sequencial aleatória: cálculo da taxa de saturação em RSA de dímeros após atingida a taxa de saturação, por análise combinatória, e também para oligômeros maiores, e cálculo da fração da rede vazia em um tempo qualquer, utilizando equações que levam em conta a quantidade de n -pletos de sítios vazios, além do cálculo da função de correlação, que possui uma expressão explícita para o caso de dímeros. Realizamos simulações numéricas de RSA de oligômeros de diversos tamanhos, e os dados obtidos nessas simulações, tanto de cinética quanto de estrutura das monocamadas, mostraram-se compatíveis com os resultados exatos existentes na literatura.

Os processos de adsorção sequencial aleatória apresentam taxas de saturação características do tamanho do oligômero sendo depositado; quanto maior o oligômero, maior a fração da rede que permanece vazia ao final do processo (embora nos estágios iniciais o preenchimento seja mais rápido com oligômeros maiores).

A distribuição de tamanho dos grãos formados sobre o substrato apresenta decaimento exponencial, havendo muitos oligômeros isolados ou domínios com alguns poucos oligômeros. Essa baixa eficiência no preenchimento da rede deve-se à falta de mobilidade das partículas sobre a superfície, característica de um processo clássico RSA.

A função de correlação medida na monocamada formada apresenta poucos picos e vales visíveis, sendo de curto alcance, como seria de se esperar de um processo de deposição que transcorre fora do equilíbrio.

Figura 2.1: RSA puro. O trímero A será depositado com sucesso, pois os sítios [7 – 9] estão vazios; já as tentativas de deposição dos trimeros B e C fracassarão.

Figura 2.2: Na parte (A), cada 4-pleto pode ser destruído de (4-1) maneiras diferentes por dímeros que ocupem dois sítios em seu interior; na parte (B), cada (4+1)-pleto contém 2 4-pletos, que podem ser destruídos por dímeros que ocupem um dos sítios nas suas extremidades.

Figura 2.3: Evolução da porcentagem de ocupação da rede no tempo, para dímeros, onde $T=t/N$ é a unidade de tempo de Monte Carlo, sendo t o número de passos de Monte Carlo. $f(T) = 1 - \exp(2e^{-T} - 2)$

Figura 2.4: Evolução da ocupação da rede no tempo para RSA de dois tipos de k -meros, dímeros ($k=2$) e decâmeros ($k=10$). T é a unidade de tempo de Monte Carlo.

Figura 2.5: Valores de ocupação da rede $\theta(T)$ para RSA de pentâmeros ($k=5$) em função do tempo de Monte Carlo. Comparação entre $\theta(T)$ obtido na simulação (linha) e aquele obtido a partir da equação 2.19, para alguns valores de T (círculos).

Figura 2.6: Probabilidade p de encontrar n dímeros juntos; $p(n) = 5(5) \cdot 10^{-4} + 0,480(6) \cdot \exp[-0,401(6)n]$ é a curva exponencial ajustada aos dados.

Figura 2.7: Comparação entre correlação de RSA de dímeros e trímeros. Aumentando-se k , aumenta-se $g(r=k)$, e mantém-se picos de $g(r)$ para $r=k$ e $r=2k$.

Capítulo 3

Misturas

Passamos aqui a discutir casos mais complicados, ainda dentro de RSA. Introduzimos a deposição de k -meros de dois diferentes comprimentos, com fluxos de diferentes composições (predominância de um ou de outro k -mero).

Analizamos a evolução no tempo da cobertura da rede, no caso de misturas de monômeros e k -meros ($k > 1$), e taxas finais de ocupação da rede, no caso de misturas em que ambos os k -meros ocupam mais de 1 sítio. Estudamos também a estrutura da rede formada por misturas de k -meros de tamanhos diferentes, através da distribuição de grãos e da função de correlação.

Em particular, quando um dos dois k -meros é um monômero, o processo pode ser associado à deposição “de pé” ou “deitada” do mesmo k -mero. Em metais (substrato metálico) ou grafite (substrato dielétrico) moléculas de oligotiofenos de uma fase gasosa podem ser depositadas com seu anel paralelo à superfície do substrato; já no caso de substratos dipolares, como sílica ou alumina, as moléculas podem ser dispostas também perpendicularmente sobre a superfície [2], o que exemplifica esse tipo de deposição. Já se obtiveram evidências experimentais de que em alguns casos as moléculas podem inclusive mudar sua orientação relativa ao substrato durante o crescimento da SAM [49].

3.1 Cinética

Em 1991, Bartelt e Privman [37] obtiveram uma solução exata para mistura de monômeros e oligômeros, para RSA simples.

A taxa de deposição por sítio, quando temos apenas k -meros, é $R = k/N$, onde N é o número de sítios na rede. Se temos uma mistura de monômeros e k -meros, a taxa de deposição passa a depender da quantidade de monômeros e k -meros no fluxo:

$$R = p_1 \frac{1}{N} + p_k \frac{k}{N} \quad (3.1)$$

onde p_1 e p_k são, respectivamente, as probabilidades de se tentar depositar monômeros e k -meros.

No RSA de k -meros, a cobertura da rede evolui para tempos grandes com $\exp\left(\frac{-T}{k}\right)$; entretanto no caso de mistura de k -meros e monômeros, a evolução se dá com

$$1 - \theta(T) \propto \exp(-fT) \quad (3.2)$$

onde $f = p_1 \frac{1}{N}$ é a taxa de tentativas de deposição de monômeros por sítio [37]. Ou seja, apesar de ainda haver deposição de k -meros quando k vacâncias se juntam, a evolução da cobertura da rede depende apenas da taxa de tentativas de deposição de monômeros.

Temos nas figuras 3.1 e 3.2, respectivamente, a simulação de cinética de RSA de misturas de monômeros e dímeros, e de monômeros e decâmeros (com iguais probabilidades de deposição, ou seja, $p_1 = p_k = 0.5$). No primeiro caso a função ajustada obtida foi $\theta(T) = 0,3774(6) \cdot e^{-0,5035(3)T}$, com $\theta(T)$ se comportando exponencialmente para $T > 4$. No segundo caso, o ajuste obtido foi $\theta(T) = 0,54961(5) \cdot e^{0,49897(3)T}$, com $\theta(T)$ se comportando exponencialmente para $T > 1$. A constante que multiplica T no expoente depende praticamente apenas da concentração p_1 de monômeros no fluxo de partículas, e não do tamanho do k -mero maior.

Já na figura 3.3 temos a cobertura da rede também para deposição de monômeros e dímeros, mas com taxas de tentativas de deposição bastante diferenciadas, com uma concentração de monômeros no fluxo de 0,1%. Vemos que novamente a cobertura da rede depende, para tempos grandes, apenas da velocidade de deposição de monômeros. Isso é bastante intuitivo, já que quando a cobertura da rede é grande, neste caso irreversível a deposição do k -mero maior se torna muito improvável, e assim só o monômero determina a cinética.

A tabela 3.1 contém os valores ajustados, para os dados das simulações (1 simulação com 10^6 sítios), para tempos grandes, quando os dados obedecem

a uma dependência exponencial pura. Os valores de decaimento exponencial da quantidade de sítios vazios concordam com o obtido na equação 3.2.

p_1	c
0,001	0,001003
0,01	0,01006
0,1	0,1001
0,25	0,2528
0,5	0,5044
0,75	0,7467
0,9	0,9371
0,99	1,003
0,999	1,005

Tabela 3.1: Ajuste para tempos grandes para dados de RSA de (1,2)-meros, de acordo com $\gamma \exp(-cT)$. p_1 é a concentração de monômeros no fluxo.

No caso geral, pode-se depositar um k -mero que ocupe K_1 sítios, com probabilidade α , ou um k -mero que ocupe K_2 sítios, com probabilidade $\beta = 1 - \alpha$. Trabalhando com um sistema de equações que leva em conta a variação no tempo da probabilidade de que um segmento de n sítios adjacentes esteja vazio, chega-se à seguinte expressão para a cobertura da rede [38]:

$$\begin{aligned} \theta(K_1, K_2; x) = & K_1 x^{\alpha(K_2 - K_1 - 1)} (1 - x^\alpha Q(x)) \\ & + \int_x^1 u^{\alpha(K_2 - K_1)} \left[\beta K_2 Q(u) - K_1 \frac{d}{du} Q(u) \right] du \\ & + K_1 \sum_{l=1}^{K_2 - K_1 - 1} \int_x^1 (x^{\alpha l} - u^{\alpha l}) u^{-\beta(K_2 - K_1 - l)} f_l(u) du \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde:

$$x = e^{-T}$$

$$Q(u) = Q^\alpha(K_1; u) Q^\beta(K_2; u)$$

$$Q(L; u) = \exp \left[2 \sum_{l=1}^{K-1} \frac{(u^l - 1)}{l} \right]$$

$$f_l(u) = \begin{cases} \frac{d}{du}[(1-u)^2 Q(u)] & \Leftrightarrow 1 \leq l < K_2 - K_1 - 1 \\ uQ(u)(\beta - 2\alpha u^{K_1-2} - 2\beta u^{K_2-2}) - u \frac{d}{du} Q(u) & \Leftrightarrow l = K_2 - K_1 - 1 \end{cases}$$

É possível estudar a taxa de saturação das misturas fazendo $T \rightarrow \infty$:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (e^{-T}) = 0 \Rightarrow (e^{-T})^\alpha = x^\alpha = 0$$

Então para $\beta < 1$ temos:

$$\theta(K_1, K_2; \beta) = \int_0^1 Q(u) u^{\alpha(K_2-K_1)} [\beta(K_2 - K_1) + 2K_1(\alpha u^{2K_1-K_2} + \beta u^{K_1})] du \quad (3.4)$$

Na tabela 3.2 temos os valores de taxa de saturação da rede, para diferentes misturas, sempre em uma proporção de 50% de cada oligômero no fluxo. Os valores calculados de acordo com a equação 3.4 estão bastante próximos dos valores obtidos nas simulações. Nota-se que o valor final de cobertura sofre influência maior da extensão do menor k -mero.

(K_1, K_2)	θ_{sim}	θ_{teo}
(2,3)	0,8917(3)	0,8918
(2,4)	0,8940(3)	0,8940
(2,5)	0,8994(3)	0,8993
(2,6)	0,9024(3)	0,9024
(4,6)	0,8360(3)	0,8360
(4,8)	0,8432(4)	0,8434
(6,9)	0,8179(5)	0,8180
(6,12)	0,8269(5)	0,8268
(10,15)	0,8036(6)	0,8038
(10,20)	0,8137(7)	0,8137

Tabela 3.2: Cobertura final da rede, proporção dos oligômeros ($\alpha = \beta = 0,5$). O erro é o desvio padrão sobre 10 simulações, rede com $N = 10^6$ sítios.

Comparando os dados presentes na tabela 3.2 com aqueles da tabela 2.2 notamos que RSA de misturas recobre a rede de maneira mais eficiente que

RSA de qualquer um dos oligômeros monodispersos. Outro comportamento não óbvio é que, mantida a extensão do menor oligômero, se aumentarmos a extensão do maior oligômero no RSA de misturas, aumenta-se o recobrimento final da rede; novamente olhando para a tabela 2.2, vemos que $\theta(K, T \rightarrow \infty)$ diminui se K aumenta, então não é óbvio que $\theta(K_1, K_2, T \rightarrow \infty)$ aumente se K_2 aumenta. Uma explicação qualitativa para esses dois comportamentos não triviais é que, se temos misturas, os oligômeros maiores cobrem a rede até uma fração θ_C , quando não podem mais ser adsorvidos; como a partir daí os oligômeros menores ainda podem ser adsorvidos, a fração final da rede ocupada acaba sendo maior do que no caso monodisperso. Por outro lado, aumentando-se a extensão do maior k -mero aumenta-se a eficiência do preenchimento justamente na fase inicial do processo (ver figura 2.4), quando há espaço para os oligômeros maiores serem adsorvidos, e reduz-se o número de n-pletos de sítios vazios nessa fase.

Podemos analisar melhor esse comportamento variando as taxas de deposição: se os oligômeros menores forem adsorvidos no início, pode não haver espaço para adsorção dos oligômeros maiores posteriormente, resultando em uma cobertura menor da rede. Assim, a cobertura para RSA de misturas binárias depende não só da extensão dos oligômeros, mas também da taxa de tentativas de deposição de cada oligômero (ou seja, da concentração dos respectivos oligômeros no fluxo). Na tabela 3.3 notamos que aumentando muito a concentração do oligômero menor (dímero), diminui o recobrimento final da rede, pois uma quantidade grande de dímeros é adsorvida na fase inicial do processo, não sobrando espaço para adsorção significativa do oligômero maior (trímero); aumentando-se a concentração de dímeros, o recobrimento final vai diminuindo, até tender ao valor de RSA de dímeros monodispersos (0,8646). Partindo desse valor, aumentando-se a concentração de trímeros o recobrimento final aumenta, em vez de diminuir para o valor de RSA de trímeros monodispersos (0,8236).

Haveria de fato uma descontinuidade na função $\theta(K_1, K_2; \beta)$ para $\beta = 1$ (que corresponde a $\alpha = 0$). $\theta(K_1, K_2; \beta)$ depende essencialmente de x^α . Como já foi visto anteriormente, para T tendendo a infinito $x = e^{-T}$ tende a zero, porém se $\alpha = 0$ então $x^\alpha = 1$. Entretanto, em ambos os casos limites ($\alpha = 0$ ou $\beta = 0$), já não é mais correto falar em RSA de misturas, pois há apenas um oligômero sendo depositado.

Próximo do limite de saturação, a cobertura da rede apresenta comportamento exponencial [38]:

β	$\theta_{sim}(T \rightarrow \infty)$	$\theta_{teo}(T \rightarrow \infty)$
0	0,8648(3)	0,8646
0,01	0,8650(3)	0,8652
0,1	0,8698(3)	0,8700
0,4	0,8863(3)	0,8862
0,5	0,8917(3)	0,8918
0,6	0,8974(2)	0,8975
0,7	0,9033(2)	0,9035
0,8	0,9095(4)	0,9097
0,9	0,9162(2)	0,9162
0,95	0,9195(2)	0,9197
0,99	0,9226(2)	0,9225
0,995	0,9230(2)	0,9229
0,9995	0,9232	0,9232
1	0,8240(3)	0,8236

Tabela 3.3: Cobertura final da rede, para RSA de (2,3)-meros, de acordo com a concentração β de trímeros. O erro é o desvio padrão sobre 10 simulações, rede com $N = 10^6$ sítios.

$$\theta(K_1, K_2, x(T)) \simeq \theta(K_1, K_2) - \alpha \gamma \exp(-\alpha T) \quad (3.5)$$

onde α é a concentração do menor oligômero, e γ depende da extensão de ambos os oligômeros presentes na mistura. Na figura 3.4 notamos que a cobertura da rede aproxima-se da taxa de saturação exponencialmente, de acordo com a equação 3.5.

Na tabela 3.4 temos os valores da taxa de decaimento da cobertura da rede, para RSA de (2,3)-meros, para diferentes concentrações de cada um dos oligômeros. Comparando os valores obtidos através dos ajustes para o expoente que multiplica T na equação 3.5, c_2 , com a concentração de dímeros, α , vemos que os valores são compatíveis, e que para valores grandes de T a velocidade de preenchimento da rede é exponencial.

α	c_2
0,99	1,039(9)
0,9	0,93(1)
0,6	0,605(7)
0,5	0,503(6)
0,4	0,401(3)
0,3	0,303(4)
0,2	0,201(2)
0,1	0,1003(7)
0,05	0,0500(4)
0,01	0,01001(5)
0,005	0,00500(2)
0,0005	0,000501(4)

Tabela 3.4: Decaimento da cobertura da rede, para RSA de (2,3)-meros, de acordo com a concentração α de dímeros. c_2 é o coeficiente ajustado de $c_1 \cdot \exp(-c_2 \cdot T)$. O erro é o desvio padrão sobre 10 simulações, rede com $N = 10^6$ sítios.

3.2 Distribuição de grãos

Na figura 3.5 analisamos a extensão de regiões contíguas de dímeros, para RSA de dímeros monodispersos, e de RSA de misturas, com dímeros e outro

oligômero. No caso de misturas há mais oligômeros isolados, e a quantidade de grãos maiores é menor, o que era de se esperar, já que os dímeros têm que disputar espaço com outro oligômero.

3.3 Correlação

Na figura 3.6 temos a função de correlação para RSA de dímeros (50%) e trímeros (50%). $g(r)$ é a função de correlação entre k -meros (sem fazer distinção entre dímeros e trímeros), $g_2(r)$ é a função de correlação entre dímeros, e $g_3(r)$ é a função de correlação entre trímeros. Nota-se que devido à incomensurabilidade $2/3$, quando há um pico na função de correlação de dímeros, há um vale correspondente na função de correlação de trímeros, e vice-versa; a função de correlação entre k -meros, numa mistura a 50% de cada oligômero, acaba ficando mais “suave” que a função de correlação de um processo de RSA de dímeros monodispersos ou trímeros monodispersos (ver figura 3.7).

À medida que a proporção de um dos k -meros na mistura aumenta, a função de correlação aproxima-se mais da função de correlação daquele k -mero específico monodisperso; é o que vemos na figura 3.8: quanto maior a proporção de dímeros na mistura, mais próximo $g(r)$ fica da curva característica de RSA de dímeros monodispersos.

Na figura 3.9 analisamos o “ruído” presente na função de correlação quando a concentração de um dos oligômeros é pequena, e bastante visível exceto para distâncias r pequenas. Notamos que aumentando o número N de sítios na rede, diminui o ruído. Foi calculado o desvio padrão de $g(r)$ para $15 \leq r \leq 50$, e obtivemos $\sigma = 0,00223$ para $N = 10^5$ e $\sigma = 0,00097$ para $N = 10^6$. Sabemos que a função de correlação torna-se insignificante para $r > 3k$, portanto a partir de $r=15$ é natural que se considere que as variações de $g(r)$ presentes sejam apenas ruído; este ruído deve-se à aleatoriedade intrínseca do método de Monte Carlo, por isso ele diminui quando aumentamos o tamanho da rede.

3.4 Conclusões

Os modelos analíticos [37, 38] de cinética para tempos longos, no caso de RSA de $(1,k)$ -meros, e de cobertura final da rede, no caso de RSA de (k_1, k_2) -meros,

são confirmados pelas simulações.

Como foi visto no capítulo anterior, à medida que aumentamos o tamanho do k -mero, diminui a proporção máxima da rede que pode ser ocupada, até que não haja mais possibilidades de adsorção. Ao introduzir pequenas quantidades de um k -mero maior no fluxo, o valor de saturação aumenta, e continuará aumentando à medida que aumentar a proporção do k -mero mais longo. Essa maior eficiência no preenchimento da rede, causada pela adição de um k -mero maior no fluxo de oligômeros sobre o substrato, provoca uma descontinuidade na função $\lim_{\beta \rightarrow 1} \theta(K_1, K_2, T \rightarrow \infty)$, conforme pode ser observado na tabela 3.3. A implicação importante disto é que se pode aumentar muito o preenchimento da rede com pequenas quantidades de um oligômero de maior extensão (uma dopagem), nos casos em que a difusão de k -meros sobre o substrato for desprezível.

De maneira geral, para RSA de misturas, a aproximação do valor máximo de ocupação da rede se dá de maneira exponencial. No primeiro caso (monômeros e k -meros), vimos que a cinética para tempos longos não depende do tamanho do maior oligômero; depende apenas da proporção de monômeros no fluxo. No segundo caso, em que ambos os oligômeros ocupam dois ou mais sítios, a cobertura final da rede depende do tamanho dos dois oligômeros (embora o oligômero menor exerça mais influência na fase final), e da concentração do oligômero menor. Se tivéssemos um monômero na mistura, a cobertura final da rede teria o valor trivial unitário.

A análise da distribuição de tamanhos de grãos sugere relativa desordem na estrutura da monocamada no caso de RSA, tanto no caso monodisperso, como no caso de misturas, pois o tamanho mais provável de um grão em ambos os casos é 1.

Aumentar a fração de um dos oligômeros na mistura faz com que a função de correlação se aproxime daquela correspondente ao caso de RSA do dado oligômero monodisperso, mesmo que o oligômero em questão seja o de maior extensão na mistura; não há descontinuidades, ao contrário do que acontece com a cobertura final da rede (ver tabelas 2.2 e 3.3).

Figura 3.1: Porcentagem da rede vazia ($1 - \theta(T)$) em RSA de (1,2)-meros, com probabilidades de deposição iguais, $p_1 = p_2 = 0,5$. T é medido em unidades de tempo de Monte Carlo, sendo que $T=1$ é o tempo necessário para que cada sítio sofra uma tentativa de deposição. A partir de $T > 4$ o comportamento é exponencial.

Figura 3.2: Porcentagem da rede vazia ($1 - \theta(T)$) em RSA de (1,10)-meros, com probabilidade de deposição iguais, $p_1 = p_2 = 0,5$. O comportamento exponencial já é dominante para $T > 1$, pois quanto maior o outro oligômero, mais cedo ele deixará de influenciar a cinética.

Figura 3.3: Porcentagem de rede vazia na deposição de (1,2)-meros, com fração de monômeros no fluxo $p_1 = 0.001$. Os pontos representam dados de simulação de Monte Carlo; a linha é uma função proporcional a $\exp(-cT)$, com $c=0,001003$, ajustada à parte final do gráfico.

Figura 3.4: Cobertura da rede na deposição de dímeros e trímeros; concentração p_2 de dímeros no fluxo: 10%; concentração p_3 de trímeros: 90%. A função ajustada é $\theta(T) = 0,8918 - 0,110748 \cdot \exp(-0,100186.T)$.

Figura 3.5: probabilidade $p(n)$ de encontrar uma região com n dímeros contíguos.

Figura 3.6: Função de correlação entre k -meros ($g(r)$), entre dímeros ($g_2(r)$), e entre trímeros ($g_3(r)$). 50% de dímeros e 50% de trímeros no fluxo.

Figura 3.7: Função de correlação entre dímeros (RSA de 2-meros), entre trímeros (RSA de 3-meros), e entre k -meros (RSA de (2,3)-meros, 50% de cada oligômero no fluxo).

Figura 3.8: Função de correlação entre dímeros, em uma mistura de 50% de dímeros e 50% de monômeros, em uma mistura de 90% de dímeros e 10% de monômeros, e no caso em que só há dímeros no fluxo.

Figura 3.9: Função de correlação $g(r)$ no caso de deposição de dímeros (10%) e trímeros (90%). A função de correlação cai rapidamente, como é característico de um processo RSA, e o ruído que sobra é visivelmente menor na simulação com um número maior de sítios na rede 10^6 .

Capítulo 4

RSA com relaxamento

Mecanismos de rearranjo de partículas podem alterar o processo de deposição de maneira significativa; a cobertura $\theta(T)$ sofre alteração pois a distribuição de n-pletos se altera com o tempo. Este capítulo trata especificamente de dois tipos de relaxação: difusão (uma partícula “desprende-se” do sítio onde estava depositada e “desliza” pela rede), e evaporação ou desorção (a partícula desprende-se da própria rede).

Aqui trataremos apenas de adsorção e relaxamento acontecendo ao mesmo tempo, ou seja, “competindo” entre si. Portanto temos uma probabilidade (ou taxa) de adsorção, e uma probabilidade de evaporação, por exemplo; é diferente daquela situação em que durante um período de tempo ocorre apenas adsorção, em seguida ocorre evaporação, depois ocorre nova etapa de adsorção, etc (ver ref. [52]).

Algumas características da adsorção e evaporação podem ser analisadas a partir de diagramas de energia unidimensionais. Na figura 4.1, o estado livre de menor energia e o estado adsorvido de menor energia estão separados por E_m ; a soma de E_m com a energia de ativação E_a fornece a energia de evaporação E_{ev} .

Processos de relaxação de partículas têm sido estudados experimentalmente e já existem técnicas que tornam possível acompanhar a adsorção e posterior relaxamento de partículas em uma superfície, com qualidade suficiente para testar previsões teóricas [53]. Processos de relaxação tais como difusão tornam-se importantes quando ocorrem na mesma escala de tempo que o processo de adsorção [54, 55].

Com difusão, o preenchimento da rede aproxima-se cada vez mais da totalidade, para tempos muito grandes, pois a difusão de k -meros permite

que vacâncias isoladas ou em número menor que k juntem-se em número k , possibilitando adsorções. Na figura 4.2, notamos que não é possível no momento nenhuma deposição, entretanto é possível que no futuro, devido ao movimento de trímeros, que mais um trímero seja depositado, se pelo menos três das cinco vacâncias existentes juntarem-se.

A introdução da difusão no nosso modelo, além de levar ao preenchimento total da rede para tempos muito longos, eliminando portanto a saturação que havia antes no caso de RSA puro, também altera a cinética do processo: o estado final da rede, totalmente preenchida, é aproximado geometricamente, e não mais exponencialmente, como antes. É o que veremos agora.

4.1 RSA com difusão

Ao contrário do problema de deposição simples, RSA com difusão (RSAD) não admite solução exata, mesmo em uma dimensão. Faz-se para chegar a uma solução analítica a aproximação de que todos os sítios sejam independentes, ou seja, de que não haja correlação, conhecida como aproximação de "campo médio" [56].

O processo de deposição de k -meros com difusão pode ser considerado equivalente ao processo de destruição de k vacâncias A (ao serem ocupadas pelos k -meros); existe então uma probabilidade p de ocorrer a reação de aniquilação

Se tivéssemos partículas diferentes, com uma reação de aniquilação do tipo

a equação apropriada para descrever a reação seria:

$$\frac{\partial \rho_i(T)}{\partial T} = -\gamma \rho_1(T) \rho_2(T) \dots \rho_k(T) \quad (4.2)$$

onde $\rho_i(T)$ é a fração de sítios ocupados pela i -ésima partícula no tempo T , e γ é a taxa de reação. Se as partículas forem idênticas (caso da equação 4.1) teremos:

$$\frac{\partial \rho(T)}{\partial T} = -\gamma \rho^k \quad (4.3)$$

4.1. RSA COM DIFUSÃO

$$\rho^{-k} d\rho = -\gamma dT$$

integrando ambos os lados da equação anterior obtemos

$$\frac{\rho^{-k+1}}{-k+1} = -\gamma T$$

$$\rho^{-(k-1)} = \gamma(k-1)T$$

isolando a densidade de vacâncias ρ chegamos a

$$\rho = [\gamma(k-1)T]^{-\frac{1}{k-1}}$$

e lembrando que a totalidade de sítios na rede é dada por sítios ocupados mais vacâncias, obtemos a dependência da ocupação da rede com o tempo:

$$1 - \theta(T) \propto T^{-\frac{1}{k-1}} \quad (4.4)$$

No caso de RSAD de dímeros o processo é dominado por flutuações, o que leva a uma falha nas previsões de campo médio. Neste caso a equação de campo médio seria

$$\frac{d\rho}{dt} \propto -\rho^2 \quad (4.5)$$

o que resultaria em uma solução do tipo

$$\theta(t) \propto t^{-1}$$

Em um deslocamento aleatório unidimensional, a dispersão na posição da vacância é dada por:

$$\langle \Delta l^2 \rangle = \langle [l - \langle l \rangle]^2 \rangle = \langle l^2 \rangle - \langle l \rangle^2$$

onde l é o deslocamento da vacância após um dado número de passos. No caso de probabilidades iguais de difusão para a direita e para a esquerda, é fácil ver que a variância será dada simplesmente por $\langle l^2 \rangle$, e portanto podemos definir um coeficiente de difusão dado por:

$$D = \frac{l^2}{T}$$

Então no caso de uma reação do tipo $A + A \rightarrow \emptyset$, após um tempo T uma vacância difunde uma distância de ordem

$$l = \sqrt{DT} \quad (4.6)$$

Se a concentração de vacâncias for $C(T)$, teremos que a distância média entre vacâncias é

$$d(T) = \frac{1}{C(T)} \quad (4.7)$$

Estamos considerando tempos grandes onde os n-pletos de sítios vazios são gerados pela difusão de vacâncias, não somente originários da rede vazia em $T = 0$. Assim, para T grande, se a concentração de vacâncias for muito pequena, teremos $d \gg l$, e consequentemente as vacâncias difundirão livremente, havendo poucas aniquilações. Por outro lado, se a concentração de vacâncias for muito grande, $d \ll l$, será pouco provável que uma vacância consiga difundir por uma distância l sem ser aniquilada, havendo um grande número de aniquilações. Passa a ocorrer um equilíbrio entre difusão e aniquilação de partículas, de modo que $d \approx l$ (para detalhes deste raciocínio consultar referência [39]). Assim, supondo que $d \approx l$ seja razoável, e comparando as equações 4.6 e 4.7, temos:

$$\frac{1}{C(T)} = d(T) = l = \sqrt{DT} \Rightarrow 1 - \theta(T) \propto T^{-\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Na figura 4.3 temos resultados de simulação de RSAD para dímeros, com taxa de deposição 0,5 e taxa de difusão 0,5 (probabilidades de se tentar difusão para a direita ou para a esquerda iguais). Notamos que a equação 4.8 reproduz com bastante acurácia, para tempos grandes, o comportamento assintótico observado nos dados obtidos na simulação.

Os argumentos utilizados para se chegar à equação 4.4 foram formulados para o caso em que a reação de aniquilação ocorre instantaneamente (ou seja, assim que se forma o k -pleto, um k -mero é depositado); entretanto pode acontecer de as vacâncias que formam o n -pleto separarem-se antes que ocorra sua aniquilação. Se a reação ocorrer com uma probabilidade q , onde $0 < q \leq$

1, então para uma reação lenta ($q \ll 1$) pode-se esperar que a equação de campo médio (4.5) se aplique inicialmente, já que estamos diminuindo a influência das flutuações locais; entretanto deverá haver uma transição para um comportamento regido por flutuações, para tempos grandes [57]. Na figura 4.4 observamos um longo período regido por campo médio, até começar a transição para o comportamento regido por flutuações (para uma probabilidade de tentativas de deposição $p_{dep} = 0,01$).

No caso de trimeros, apenas no caso em que a taxa de deposição for muito pequena a aproximação de campo médio é válida (solução $\propto T^{-\frac{1}{2}}$), ver figura 4.5, isso porque neste caso os k -meros estarão tentando difundir na maior parte do tempo; este tipo de processo em que o tempo de deposição é muito grande é chamado de "limitado por deposição".

Se a taxa de deposição não for pequena, é necessária uma correção logarítmica para obter uma descrição adequada para a cobertura da rede para tempos grandes. Pode-se mostrar [40] que, em uma dimensão, no caso $k = 3$:

$$1 - \theta(T) \simeq \sqrt{\frac{\ln(T)}{T}} \quad (4.9)$$

Na figura 4.6 nota-se que os dados de simulação apresentam decaimento menor que o previsto por campo médio, sendo de fato necessária uma correção logarítmica.

Para $k > 3$ a aproximação de campo médio é válida (para tempos suficientemente longos), mesmo no caso de difusão lenta. Na figura 4.7 temos simulação de RSAD de 4-meros, com $p_{dep} = 0,99$. O valor de decaimento obtido na função ajustada está de acordo com a solução de campo médio, $T^{-\frac{1}{3}}$ para $k = 4$.

4.1.1 Estrutura

Já vimos que a introdução de difusão no nosso modelo altera a cinética do processo, e o estado final da rede (levando ao preenchimento total). Seria de se esperar alterações da estrutura da monocamada. Na figura 4.8 temos a função de correlação $g(r)$, para RSA e RSAD de pentâmeros. A linha contínua representa o processo RSA, e mostra uma correlação de curto alcance. Processos de adsorção sequencial aleatória são fora de equilíbrio porque, devido à falta de mecanismos de relaxação na posição das partículas, não atendem

ao critério de estabilidade (conhecido como Princípio de Le Chatelier-Braun [58]) de que qualquer inomogeneidade que surge num sistema deve induzir processos que atenuem e dissipem essa mesma inomogeneidade.

Já a linha tracejada na figura 4.8 mostra RSA com difusão, e revela correlação de longo alcance, como é característico de um *ensemble* termodinâmico em equilíbrio. Os picos adicionais de grande magnitude no processo RSAD indicam um aumento significativo da ordem na estrutura no sistema. A partir do estudo da estrutura pode-se determinar, portanto, o processo que constituiu a monocamada (experimentalmente a função de correlação pode ser determinada a partir do fator de estrutura, através de técnicas de espectroscopia).

A presença de outro oligômero também provoca mudanças na função de correlação. Como podemos ver na figura 4.9, no caso de fluxos iguais de ambos os k -meros que formam a mistura, temos um achatamento e alargamento dos picos de $g(r)$. À medida que se aumenta a quantidade de um dos k -meros, ocorre o estreitamento dos picos; além disso, quando o fluxo de um dos oligômeros é muito maior que o do outro, ele determina a distância entre os picos (4 no caso dos 4-meros, e 5 no caso dos 5-meros); não há, como fica visível no gráfico, descontinuidade em $g(r)$ quando $p_4 \rightarrow 0$, nem quando $p_5 \rightarrow 0$. Na figura 4.10 temos a evolução temporal da função de correlação entre pares de k -meros, no caso de RSAD de uma mistura de (4,5)-meros, com a mesma proporção de 4-meros e 5-meros no fluxo.

A influência da difusão na estrutura da monocamada também pode ser notada através do tamanho dos grãos ou domínios. Na figura 4.11 notamos que o tamanho dos grãos aumenta bastante quando se introduz a difusão no processo de preenchimento da rede. A mobilidade dos oligômeros permite que eles se depositem de maneira mais eficiente sobre o substrato; isso ajuda a explicar porque se verifica experimentalmente que os domínios aumentam de tamanho com temperaturas mais altas [4], ou seja, podemos supor que a temperaturas maiores a interação com o substrato seja minimizada, permitindo o movimento das partículas. Outros fatores influem na estrutura da monocamada, tais como o tipo de solvente utilizado [59], o pH da solução [60], etc.

4.2 Evaporação

Outro tipo de processo adicional que poderia levar ao equilíbrio é a evaporação, sem difusão, ou seja, adsorção e evaporação. Neste caso, o sistema evolui até atingir um estado estacionário, com cobertura da rede menor que 1, onde a taxa de adsorção é balanceada pela taxa de evaporação. Entre os sistemas que podem ser estudados a partir de modelos de adsorção-evaporação, estão adsorção de proteínas em interfaces sólido-líquido e materiais granulares sobre superfícies com fraca vibração [61].

Como mencionado previamente, aqui só trataremos de processos em que adsorção e evaporação ocorrem ao mesmo tempo, competindo entre si. Portanto existe uma probabilidade ϵ de ocorrer uma tentativa de deposição, e uma probabilidade ϵ' de ocorrer uma tentativa de evaporação; no caso de adsorção, como nos modelos anteriores, a tentativa terá sucesso se houver espaço disponível para o oligômero; no caso de evaporação, os detalhes de quando a tentativa terá sucesso podem influenciar bastante os resultados.

No caso de deposição, escolhemos um sítio r , e vemos se há espaço para colocar um oligômero que *começa* em r ; poderíamos então definir que, também no caso de evaporação, escolhemos um sítio r , e a tentativa obtém sucesso se houver um oligômero que *começa* em r ; no caso de um só tipo de oligômero, é equivalente trabalhar com o sítio onde o oligômero *começa*, ou com o centro do oligômero. Vamos chamar esse modelo de *A*. Outra possibilidade, menos restritiva, é definir que uma vez escolhido o sítio alvo r , se este estiver ocupado por um oligômero, a tentativa obtém sucesso. No modelo *C*, uma vez escolhido um sítio r , se os sítios $r, r+1, \dots, r+k-1$ estiverem ocupados, ocorre a evaporação das k partículas que os ocupam (como se uma vez ocorrida a adsorção, os meros não pertencessem mais a um oligômero específico, mas à monocamada); em outras palavras, quaisquer k meros podem evaporar, não importando de que k -meros vieram inicialmente os meros.

Os modelos *A* e *B* são compatíveis com monocamadas de k -meros. Já o modelo *C*, ao permitir uma recombinação dos oligômeros que são adsorvidos, é compatível com algo que seria formação de um polímero a partir dos oligômeros.

Partindo do modelo *C* para adsorção-evaporação de dímeros com $\epsilon \neq \epsilon'$, a cobertura final da rede é dada por [41]:

$$\theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\epsilon'/\epsilon}} \quad (4.10)$$

Na figura 4.12 temos a evolução da cobertura da rede, para os três modelos considerados de adsorção-evaporação de dímeros, com taxa de adsorção de 90% e de evaporação, 10%. É interessante notar que as restrições para evaporação nos modelos *A* e *B* produzem uma cobertura da rede maior do que o obtido por [41], que permite recombinação dos oligômeros.

Voltando ao modelo *C*, existe uma conexão entre sistemas estocásticos e problemas quânticos de muitos corpos cuja hamiltoniana ¹ expressa a evolução temporal do sistema estocástico [62]. Um modelo bastante simples pode ser aquele que envolve um único tipo de partícula, e cada sítio só pode ser ocupado por uma partícula por vez. Isso equivale a um dado sítio ter a componente z do operador spin $\sigma^z = \pm 1$. O estado vazio de um sítio pode ser representado, no problema quântico equivalente, por um spin *down*, e um sítio ocupado, por um spin *up*. A representação do processo dinâmico envolve operadores de troca de spin. Por exemplo, a deposição de uma partícula num sítio vazio l corresponde à troca de spin em l de *down* para *up*. Na hamiltoniana portanto incluímos operadores levantadores e abaixadores σ_l^+ e σ_l^- que executam essas trocas; incluímos também operadores σ^z já que existe uma probabilidade de que não ocorra transição.

No caso de adsorção-evaporação-difusão em que a probabilidade de ocorrer difusão for igual à soma das probabilidades de ocorrer adsorção ou evaporação, o sistema pode ser resolvido em uma dimensão, porque se torna correspondente a um sistema de férmions livres. O termo “férmions livres” foi introduzido por Fan e Wu [63], referindo-se a modelos estatísticos de rede que satisfaziam certas condições. Eles fizeram uso de um sistema de férmions equivalente ao problema que desejavam tratar; visto que a presença do termo de ordem 4 na hamiltoniana de interação tornava o problema insolúvel, utilizaram uma aproximação (a de férmion livre) que consistia em ignorar a hamiltoniana de interação, de modo que a hamiltoniana que sobrou continha apenas termos quadráticos, e o problema se tornava solúvel.

Lembramos que quando a taxa de evaporação (sem difusão) tende a zero a cobertura da rede aproxima-se a 1, valor bem diferente daquele obtido para RSA simples ($\theta_s = 1 - e^{-2}$). O resultado da equação 4.10 vale também no caso de adsorção-evaporação-difusão, tanto na restrição de férmion livre, $\epsilon + \epsilon' = h + h'$ [42], quanto no caso mais geral onde $\epsilon + \epsilon' \neq h + h'$ [43], onde ϵ é a taxa de adsorção, ϵ' é a taxa de evaporação, h é a taxa de difusão para a

¹Estes operadores de solução temporal (geralmente não-hermitianos) não se restringem a interações entre pares.

esquerda, e h' é a taxa de difusão para a direita. Na tabela 4.1 mostramos os valores da cobertura de equilíbrio da rede, para alguns valores obtidos aqui em simulações de Monte Carlo, e os comparamos com os valores previstos no modelo *C*.

ϵ	ϵ'	h	h'	θ_{sim}	θ_{teo}
0,9	0,1	0	0	0,7503	0,75
0,999	0,001	0	0	0,9718	0,9693
0,45	0,05	0,25	0,25	0,7503	0,75
0,4995	0,0005	0,25	0,25	0,9697	0,9693
0,63	0,07	0,15	0,15	0,7503	0,75
0,6993	0,0007	0,15	0,15	0,9695	0,9693
0,63	0,07	0,1	0,2	0,7502	0,75
0,6993	0,0007	0,1	0,2	0,9698	0,9693

Tabela 4.1: Cobertura de equilíbrio para adsorção-evaporação-difusão de dímeros dissociáveis (modelo *C*) em uma rede com $N=10^4$ sítios. θ_{sim} é a cobertura de equilíbrio para simulação MC; θ_{teo} é a cobertura de equilíbrio prevista pela equação 4.10. ϵ é a taxa de adsorção, ϵ' é a taxa de evaporação, h é a taxa de difusão para a esquerda, e h' é a taxa de difusão para a direita.

Podemos ver que o resultado da equação 4.10 é bastante geral: mesmo que haja corrente de partículas devido à difusão preferencial para um lado, a equação 4.10 vale. Uma possível razão para que a cobertura final não dependa da difusão pode ser a condição periódica de contorno utilizada: a partir de uma transformação galileana $l \rightarrow l + (h - h')t$ pode-se adotar um sistema de referência onde a difusão é simétrica; entretanto esse procedimento só foi provado no caso de distribuições iniciais completamente aleatórias, e na condição de férmion livre[43].

Entretanto a introdução da difusão torna o processo ergódico: não há mais duas escalas de tempo distintas na evolução da cobertura da rede (ao contrário do que pode ocorrer se houver apenas adsorção e evaporação, ver figura 4.13); eventos de adsorção ou evaporação tendem a tirar o sistema do equilíbrio, mas a difusão entre esses eventos permite o relaxamento do sistema, de modo que ele não se afaste muito do estado que seria o “mais favorável” energeticamente. A relação h/h' além de não afetar a cobertura de equilíbrio, também não afeta a dinâmica de $\theta(t)$. Já o valor de $\gamma = (\epsilon + \epsilon') - (h + h')$, apesar de não afetar a cobertura de equilíbrio, faz diferença

na dinâmica da cobertura da rede: aumentar a relação $(\epsilon + \epsilon')/(h + h')$ causa um preenchimento maior da rede para tempos curtos.

Na figura 4.13 temos adsorção-evaporação de dímeros (sem difusão, portanto) para diferentes taxas de adsorção e de evaporação. Os valores de equilíbrio, como se pode observar no gráfico, estão de acordo com os previstos pela equação 4.10 (1-0.75, 1-0.9087, e 1-0.9693, respectivamente, para $\epsilon = 0.9$, 0.99, e 0.999); outro aspecto interessante é que quando $\epsilon = 0.9$ toda a evolução de $\theta(t)$ se dá num único regime; entretanto nos casos $\epsilon = 0.99$ e $\epsilon = 0.999$ existem duas escalas de tempo bastante diferentes para a evolução da cobertura da rede. Nestes casos, inicialmente há uma rápida aproximação para a cobertura correspondente ao processo de RSA puro. Há então uma relaxação lenta para um valor mais alto de cobertura da rede; essa relaxação mais lenta deve-se ao fato de, nesta segunda fase, a dinâmica ser determinada por um número de eventos que cresce à medida que a cobertura da rede aproxima-se da totalidade [44]; para $\epsilon \gg \epsilon'$, a evolução inicialmente se dá praticamente igual à de RSA simples, porque poucas partículas evaporam, e então $\theta(t)$ aproxima-se rapidamente de um valor de saturação característico de $\epsilon' = 0$; a partir daí, para aumentar θ é necessária a troca de lugar de vários oligômeros, de modo a criar espaços vazios capazes de possibilitar a adsorção de mais oligômeros; como isso envolve vários eventos, a evolução para $\theta > \theta_s$ se dá em uma escala de tempo bem mais longa.

Podemos obter o valor crítico (para que o preenchimento da rede apresente dois regimes) de $\Upsilon = \epsilon/\epsilon'$ igualando θ_{eq} da equação 4.10 com o valor de saturação de RSA puro de dímeros $\theta_s = 0.8646$.

$$\frac{1}{1 + \sqrt{\epsilon'/\epsilon}} = 0,8646 \Rightarrow \Upsilon \approx 40,7$$

Nesse ponto, se não há difusão, temos $\epsilon + \epsilon' = 1$ e portanto $\epsilon_c \approx 0,976$ e $\epsilon'_c \approx 0,024$. Por isso na figura 4.13 as séries de dados com $\epsilon = 0.99$ e $\epsilon = 0.999$ apresentam duas fases bem distintas. A existência de mais de uma escala de tempo de relaxação é indicativa de que o modelo apresenta uma quebra parcial de ergodicidade, quando a cobertura de equilíbrio for maior que a cobertura crítica θ_c ; considerando-se escalas de tempo longas, o sistema ainda é ergódico, já que possui um único estado de equilíbrio, que não depende de sua história passada [64]; entretanto em escalas de tempo curtas o sistema não consegue descrever um caminho quasi-estático (não conseguindo assim passar por todo o espaço de configurações [65]).

Passando agora a modelos compatíveis com monocamadas de k -meros, no caso de um oligômero com 2 ou mais unidades, no modelo A, a cobertura no equilíbrio é dada por [44]:

$$\theta_{eq} = \frac{k(1 - \lambda)}{\lambda + k(1 - \lambda)} \quad (4.11)$$

onde λ depende do tamanho do oligômero e da razão entre adsorção e evaporação:

$$\frac{\lambda^k}{1 - \lambda} = \frac{\epsilon'}{\epsilon} \quad (4.12)$$

No caso de $\epsilon/\epsilon' \gg 1$ temos a seguinte aproximação:

$$\theta_{eq} = 1 - \frac{(\epsilon'/\epsilon)^{1/k}}{k} \quad (4.13)$$

Na tabela 4.2 nota-se que os valores obtidos com o modelo A, ou seja, sem recombinação de meros, e com simetria entre adsorção e evaporação, estão bem de acordo com o previsto pela equação 4.11; já a equação 4.13 só fornece valores adequados quando o tamanho do oligômero é pequeno, mesmo quando $\epsilon \gg \epsilon'$.

Conforme o tamanho do oligômero aumenta, o expoente $1/k$ da equação 4.13 diminui. A título de comparação, no caso contínuo, quando $\epsilon/\epsilon' \gg 1$, tem-se [44]

$$\theta_{eq} \approx 1 - \frac{1}{\log(\epsilon/\epsilon')} \quad (4.14)$$

Enquanto a cobertura de equilíbrio pôde ser obtida pela aproximação de campo médio, o mesmo não ocorreu com a dinâmica do sistema, mesmo no caso de modelos simplistas em que as taxas de adsorção e evaporação são determinadas. Se levarmos em conta que em um modelo real os coeficientes de adsorção e de evaporação podem ser afetados pelo estado quântico da molécula sendo adsorvida, pela taxa de cobertura da rede, pelo ângulo de incidência das partículas, pela velocidade (energia) das partículas, pela temperatura, etc, a situação fica ainda mais difícil. Além disso, processos de adsorção e evaporação podem ter características não triviais; por exemplo, podem ocorrer ao mesmo tempo vários processos de adsorção, com diferentes energias de evaporação.

k	ϵ	θ_{eqA}	θ_{eqB}	θ_{eqC}	θ_{eq1}	θ_{eq2}
2	0,9	0,8356	0,7708	0,7503	0,8356	0,8333
2	0,99	0,9499	0,9292	0,9098	0,9499	0,9497
2	0,999	0,9845	0,9770	0,9718	0,9842	0,9842
3	0,9	0,8154	0,7215	0,6950	0,8154	0,8397
3	0,99	0,9228	0,8855	0,8465	0,9228	0,9279
3	0,999	0,9652	0,9498	0,9308	0,9655	0,9667
5	0,9	0,8039	0,6827	0,6640	0,8040	0,8711
5	0,99	0,8971	0,8428	0,7995	0,8972	0,9202
5	0,999	0,9413	0,9138	0,8822	0,9412	0,9497
10	0,9	0,8037	0,6543	0,6461	0,8038	0,9197
10	0,99	0,8790	0,8079	0,7678	0,8790	0,9368
10	0,999	0,9209	0,8792	0,8456	0,9184	0,9499
50	0,9	0,8292	0,6319	0,6352	0,8288	0,9809
50	0,99	0,8783	0,7789	0,8037	0,8772	0,9818
50	0,999	0,9038	0,8481	0,8207	0,9052	0,9826

Tabela 4.2: Cobertura de equilíbrio para adsorção-evaporação de k -meros, com resultados das simulações para os três modelos considerados para evaporação, A, B e C. θ_{eq1} refere-se ao resultado exato da equação 4.11, e θ_{eq2} refere-se ao resultado aproximado da equação 4.13. $\epsilon + \epsilon' = 1$ em todos os casos.

Assim como aconteceu com a difusão, a adição da evaporação ao processo de adsorção resultou num aumento do alcance da função de correlação, conforme pode ser percebido na figura 4.14.

4.3 Conclusões

A mudança mais visível que a introdução de relaxamento em processos de RSA é possibilitar o preenchimento total da rede (no caso RSA com difusão), à medida que os oligômeros vão sendo dispostos num empacotamento cada vez mais denso, dado um tempo muito grande. Já no caso de RSA com evaporação atinge-se uma cobertura de equilíbrio num período de tempo bastante curto; essa cobertura de equilíbrio depende da proporção entre a taxa de adsorção e a taxa de evaporação, além de detalhes do modelo adotado (tais como as condições exatas em que é permitida uma evaporação, se pode ocorrer recombinação de oligômeros na camada, etc). A esse respeito deve-se destacar que o modelo que não faz distinção de qual k -mero vieram inicialmente os meros (ou seja, permite a dissociação de oligômeros) não é adequado para representação de monocamadas. As simulações numéricas realizadas forneceram valores de cobertura de equilíbrio da rede compatíveis com os modelos analíticos de adsorção com evaporação estudados, mas o mesmo não ocorreu com a cinética. A cinética do processo de RSAD apresentou comportamento geométrico com o tempo, diferentemente dos processos de RSA que estudamos nos capítulos anteriores, que apresentavam uma dependência exponencial com o tempo. No caso de RSAD de dímeros a difusão causa um desvio do comportamento de campo médio; o caso de trímeros é uma situação intermediária, em que o comportamento de campo médio aparece apenas se os oligômeros estiverem difundindo na maior parte do tempo, ou seja, se o processo for limitado por reação. Para oligômeros maiores, prevalece o comportamento de campo médio.

A estrutura das monocamadas obtidas por RSAD e RSA com evaporação foi estudada a partir das funções de correlação, que apresentaram alcance longo, ao contrário do caso RSA simples, em que o alcance curto das funções de correlação obtidas era evidente. Esse maior alcance da função de correlação quando ocorrem processos de relaxamento mostra que a introdução da difusão ou da evaporação aumenta a ordem da estrutura da monocamada; note-se que apesar de não haver cooperação, chegamos a um estado com maior ordem, apenas com a mobilidade ou possibilidade de criação de

n-pletos de sítios vazios.

Figura 4.1: Energia potencial de interação de um oligômero com uma superfície, em função da distância.

Figura 4.2: RSA com difusão. Tentativas de deposição dos trímeros B e C fracassarão; trímero D pode difundir para esquerda (condições periódicas de contorno), o trímero E não pode difundir para nenhum lado, A pode difundir para direita, F e G podem difundir para direita e para esquerda.

Figura 4.3: Porcentagem da rede vazia em RSAD de dímeros. Para tempos grandes $1-\theta(T) \propto t^{-0,502(4)}$. Probabilidade de se tentar deposição $p_{dep} = 0,5$.

Figura 4.4: Porcentagem da rede vazia para RSA com difusão, de dímeros. Um pouco antes de $T = 10^4$ começa a transição para o regime dominado por flutuações. $p_{dep} = 0,01$, $p_{dif} = 0,99$.

Figura 4.5: Porcentagem da rede vazia para RSA com difusão, de trimeros. $f(T) \propto T^{0,49(1)}$. $p_{dep} = 0,01$, $p_{dif} = 0,99$.

Figura 4.6: Porcentagem de rede vazia para RSA com difusão, de trimeros. Decaimento de acordo com $1 - \theta(T) = 0,2580(1)\sqrt{\frac{\ln T}{T}}$ para tempos longos na simulação. $p_{dep} = 0,5$, $p_{dif} = 0,5$.

Figura 4.7: Porcentagem de rede vazia para RSA de tetrâmeros com difusão. $f(T) \propto T^{-0,340(7)}$. $p_{dep} = 0,99$, $p_{dif} = 0,01$.

Figura 4.8: Correlação entre pares de 5-meros. RSA na cobertura de saturação; RSAD próximo do preenchimento total ($\theta = 0,996$), com ($p_{dep} = 0,5$).

Figura 4.9: Correlação entre pares de k -meros, em $T = 10^5$. $p_{dif} = 0,5$ nas três séries de dados. Conforme se aumenta a proporção relativa de um dos k -meros, $g(r)$ aproxima-se da função de correlação do caso monodisperso.

Figura 4.10: Evolução no tempo da correlação entre pares de k -meros. $p_4 = 0.25, p_5 = 0.25, p_{dif} = 0,5$.

Figura 4.11: Comparação entre domínios em processo RSA e RSAD de 5-meros. No caso RSAD, temos 50% de taxa de deposição, e 50% de taxa de difusão. n é o número de k-meros adjacentes, e p é a probabilidade de encontrar um “grão” ou domínio com um dado tamanho.

Figura 4.12: Porcentagem da rede vazia pra adsorção-evaporação de dímeros; taxa de adsorção $\epsilon = 0.9$, e taxa de evaporação $\epsilon' = 0.1$; a linha é o resultado previsto pela equação 4.10, $\theta(T) = 0,75$.

Figura 4.13: Porcentagem da rede vazia, para adsorção-evaporação de dímeros. $\epsilon' = 1 - \epsilon$ em todos os casos, sendo ϵ a taxa de adsorção, e ϵ' a taxa de evaporação; a linha é a cobertura de saturação no caso de RSA puro de dímeros, e^{-2} (ver tabela 2.2).

Figura 4.14: Função de correlação, após atingida a cobertura de equilíbrio, num processo de adsorção-evaporação de 5-meros. $\epsilon = 0,999$, $\epsilon' = 0,001$, sendo ϵ a taxa de adsorção, e ϵ' a taxa de evaporação.

Capítulo 5

Adsorção Sequencial Cooperativa

5.1 Introdução

Na adsorção sequencial cooperativa (CSA - cooperative sequential adsorption) partículas são depositadas num substrato de modo que o destino das partículas é afetado pela vizinhança do sítio escolhido. Podem ser consideradas interações partícula-partícula (tanto atrativas como repulsivas), e partícula-substrato (heterogeneidade do substrato ou da partícula). Existem casos de cooperatividade negativa, por exemplo quando a adsorção de uma molécula especial bloqueia o crescimento do fio [66].

Embora seja possível tratar a interação num problema de deposição de partículas a partir de uma função potencial (ver ref. [67]), o mais comum em CSA é introduzir a interação entre partículas fazendo a probabilidade de uma reação ocorrer ser influenciada pelo oligômero vizinho (ou pela posição na rede, se tivéssemos um substrato heterogêneo).

Quando ligações químicas ocorrem em uma cadeia polimérica, a reatividade de cada grupo pode depender do número de vizinhos já reagidos (zero, um ou dois). Fazem-se necessárias então três taxas de reação, k_1 (um sítio cercado por dois sítios vazios), k_2 (um sítio cercado por um sítio reagido e por outro não reagido), e k_3 (sítio cercado por dois sítios reagidos). Assumindo-se que não ocorre reação reversa, e que a reação acontece com excesso de reagente ou diluente, pode-se chegar à fração de sítios não-reagidos $1 - \theta(t)$, para o caso geral onde $k_1 \neq k_2 \neq k_3$ [68]:

$$1 - \theta = \exp(-k_3 t) + k_1 \exp\left(\frac{1}{p} - k_3 t\right) \times \\ \left[w \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1/p)^{n-1} (\exp[-(q+n)k_1 t] - 1)}{(n-1)!(q+n)} \right. \\ \left. - q k_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1/p)^{n-1} (\exp[-(s+n)k_1 t] - 1)}{(n-1)!(s+n)} \right] \quad (5.1)$$

onde

$$p = \frac{-k_1}{2(k_1 - k_2)} \\ q = \frac{-k_1 + 2k_2 - k_3}{k_1} \\ s = \frac{2k_2 - k_3}{k_1} \\ w = 2(k_2 - k_3)$$

Se fizermos $k_1 = k_2$, obtemos uma expressão mais simples para $1 - \theta(t)$:

$$1 - \theta = \frac{2k_1^2 \exp(-k_3 t)}{(2k_1 - k_3)(3k_1 - k_3)} + \frac{2(k_1 - k_3) \exp(-2k_1 t)}{(2k_1 - k_3)} - \frac{(k_1 - k_3) \exp(-3k_1 t)}{(3k_1 - k_3)} \quad (5.2)$$

Superfícies para aplicações práticas, como catalisadores, são heterogêneas. Tanto a heterogeneidade da superfície quanto a interação entre os oligômeros sendo adsorvidos podem ser estudados a partir do espectro de evaporação. A forma como os diferentes sítios estão distribuídos (sua estrutura) também afeta os resultados [69].

Como já foi dito, a estrutura dos sítios também é um fator importante, já que diferentes sítios podem ser distribuídos de várias maneiras na superfície. Quanto mais separados estiverem os sítios com energias de evaporação diferentes, mais diferenciados serão os picos para cada energia de evaporação; é o caso, por exemplo, de domínios macroscópicos, ou mesmo de extensões relativamente curtas compostas por sítios com a mesma energia. Por outro lado, quanto mais misturados estiverem os sítios com energias diferentes, maior será a sobreposição dos picos de evaporação para cada energia, até que para uma estrutura periódica haja apenas um sítio (ainda que existam energias de evaporação diferentes).

A evidência experimental de sítios diferentes em superfícies é antiga. Já em 1960 foi visto [70] que diferentes picos de adsorção sofrem diferentes reduções de intensidade. Na figura 5.1, temos o espectro adsorção de aerogel de γ -alumina, secado a temperaturas progressivamente mais altas; a banda de adsorção central diminui de intensidade mais rapidamente que as outras duas. O fato dessas bandas serem removidas a taxas diferentes sugere que há diferentes sítios na superfície de alumina.

Em vez de evaporação, podemos ter adsorção-difusão com cooperatividade [71]. Neste caso, temos diferentes energias de adsorção e de difusão. Temos então dois casos limite de topografia: uma em que a superfície é altamente correlacionada (a energia de um dado sítio sofre forte influência de outros sítios), e outra em que a superfície é descorrelacionada, ou aleatória. Os casos mais interessantes e realistas são de topografias intermediárias, caracterizadas por uma extensão finita de correlação.

Na ref. [10] há uma descrição adicional de estudos envolvendo adsorção sequencial cooperativa unidimensional, notadamente adsorção de monômeros com efeitos cooperativos de primeiros e segundos vizinhos (tanto cinética quanto correlação de pares), preenchimento com dímeros, casos específicos de adsorção-evaporação com diferentes velocidades, e efeitos cooperativos com maior alcance (finito e infinito).

5.2 Simulações

Introduzimos cooperatividade em um modelo de adsorção-difusão, semelhante ao apresentado no capítulo anterior. Naquele modelo, se o sítio escolhido estivesse ocupado pelo início de um k -mero, e se o evento escolhido fosse difusão, a difusão ocorreria se houvesse espaço vazio no respectivo sítio vizinho. Neste modelo temos monômeros e k -meros no fluxo que incide sobre o substrato. Lembramos que no que concerne à ocupação da rede, são equivalentes os termos " k -mero de pé" e "monômero", já que ocupam apenas um sítio da rede.

Em nosso modelo de cooperatividade, se dois monômeros (ou oligômeros de pé) forem vizinhos, haverá uma chance α de que uma eventual difusão deixe de ocorrer, de modo que permanecessem unidos. Portanto $\alpha = 0$ representa ausência de interação oligômero-oligômero, enquanto $\alpha = 1$ representa interação atrativa máxima (ou seja, neste caso, dois oligômeros do mesmo tipo, uma vez juntos, nunca se separam).

Essa interação atrativa de monômeros primeiros vizinhos não provocou mudanças na distribuição de grãos; não se nota, para o caso de taxas iguais de deposição de monômeros e trímeros (ver figuras 5.2 e 5.3), diferença relevante entre os tamanhos de grãos para os diferentes valores de α .

Na situação em que temos maior proporção de k -meros do que de monômeros (simulando, por exemplo, um caso em que a maior parte dos oligômeros são adsorvidas “deitadas” e uma pequena parte, “de pé”) também não se nota diferença significativa nos histogramas de regiões contíguas de monômeros (figura 5.4), nem de k -meros (figura 5.5).

Também na função de correlação não se notou diferença relevante com ou sem a interação atrativa entre os oligômeros de pé, tanto no caso de correlação entre monômeros (figura 5.6), quanto no caso de correlação entre k -meros (figura 5.7).

Se a taxa de deposição do k -mero é bem maior do que a do monômero, também não há diferença na função de correlação, tanto entre monômeros (figura 5.8), quanto entre k -meros (figura 5.9).

Nosso segundo modelo de cooperatividade considerou uma “interação atrativa” entre k -meros (ou oligômeros deitados). Verificou-se com este modelo mudanças significativas na função de correlação entre k -meros, de acordo com o parâmetro α (ver figura 5.10); entretanto a função de correlação entre monômeros permaneceu inalterada (ver figura 5.11).

Como vimos anteriormente, na adsorção de uma mistura, se um dos oligômeros estiver no fluxo em proporção muito maior que o outro, a função de correlação aproxima-se do caso do respectivo oligômero monodisperso; com a introdução da difusão, a função de correlação adquire longo alcance, como é característico de sistemas em equilíbrio. Simulamos uma adsorção-difusão com quantidade muito maior de trímeros no fluxo. Com uma interação forte ($\alpha = 0,5$) não se notam mudanças na função de correlação entre o k -mero (ver figura 5.12); entretanto, com interação determinante ($\alpha = 1$), nota-se que a interação diminui drasticamente o alcance da função de correlação, provavelmente devido à forte diminuição da mobilidade dos oligômeros.

A interação entre k -meros na adsorção-difusão de misturas de $(1,k)$ -meros, ao contrário do que aconteceu com a interação entre monômeros, causa alterações na probabilidade $p(n)$ de encontrar n k -meros contíguos (ver Figura 5.13): conforme α aumenta, ocorre uma diminuição no número de k -meros isolados, e um aumento no número de k -meros em pares; a probabilidade de encontrar mais de dois k -meros contíguos não se alterou com a mudança em α .

Na figura 5.14, notamos que também a distribuição de grãos de monômeros sofreu influência da interação entre os k -meros; neste caso, o aumento da aglomeração de k -meros em pares desfavoreceu o isolamento de monômeros.

No caso em que a proporção de k -meros no fluxo é muito maior que a proporção de monômeros, nota-se que a interação atrativa entre k -meros produz influência na distribuição de tamanho de grãos de k -meros, semelhante àquela de quando a proporção de monômeros e k -meros é a mesma: diminuição no número de k -meros isolados, e aumento na quantidade de k -meros contíguos (para $2 \leq n \leq 5$), conforme se pode ver na figura 5.15.

5.3 Conclusões

Nos processos de adsorção sequencial aleatória, conforme vimos nos capítulos anteriores, o destino das partículas não dependia do sítio sobre o qual a partícula estava (ou seja, todos os sítios eram iguais); também não dependia do estado dos sítios vizinhos (se estavam ocupados ou vazios).

A cooperatividade nos leva a uma situação em que a taxa com que uma reação ocorre depende da rede ou dos k -meros vizinhos. Neste trabalho, consideramos apenas redes homogêneas; portanto a cooperatividade se deu a partir dos tipos diferentes de k -meros, cuja interação se fazia sentir através de mudanças nas taxas das reações. Uma interação atrativa entre oligômeros, por exemplo, se dava através da diminuição da taxa de difusão de um oligômero, quanto estivesse junto de outro.

Numa situação de adsorção-difusão de misturas de $(1,k)$ -meros, a introdução de interação atrativa entre monômeros não provocou alterações significativas na estrutura da monocamada sendo formada. Entretanto, quando a interação atrativa se deu entre k -meros, notaram-se mudanças, tanto na distribuição do tamanho de grãos (seja de monômeros ou de k -meros), quanto na função de correlação (entre k -meros).

Essa atração entre os k -meros causou diminuição do alcance da função de correlação, já que diminuía a mobilidade dos k -meros. Ocorreu um aumento do primeiro pico na função de correlação, na distância $r = k$, indicando maior número de k -meros juntos. Apesar da interação se dar apenas entre dois k -meros, o aumento da probabilidade de grãos com n k -meros contíguos se deu para $n > 2$; em outras palavras, a influência da introdução de interação atrativa na estrutura se deu além do alcance direto dessa interação (que era de apenas dois k -meros).

Portanto a estrutura da monocamada formada durante o processo de deposição sequencial nos fornece indícios a respeito não apenas da taxa com que os vários processos (adsorção, difusão, evaporação) ocorreram, mas também sobre as interações existentes entre os k -meros.

Figura 5.1: Remoção de grupos deuterioxy (ref. [70]).

Figura 5.2: Distribuição de tamanhos de grãos de monômeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 25% de taxa de deposição de monômeros, 25% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.3: Distribuição de tamanhos de grãos de trímeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 25% de taxa de deposição de monômeros, 25% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.4: Distribuição de tamanhos de grãos de monômeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 0,1% de taxa de deposição de monômeros, 49,9% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.5: Distribuição de tamanhos de grãos de trímeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 0,1% de taxa de deposição de monômeros, 49,9% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.6: Função de correlação de monômeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 25% de taxa de deposição de monômeros, 25% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.7: Função de correlação de trímeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 25% de taxa de deposição de monômeros, 25% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.8: Função de correlação de monômeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 0,1% de taxa de deposição de monômeros, 49,9% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.9: Função de correlação de trímeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 0,1% de taxa de deposição de monômeros, 49,9% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.10: Função de correlação de k -meros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 25% de taxa de deposição de monômeros, 25% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se o k -mero estiver junto de outro k -mero.

Figura 5.11: Função de correlação de monômeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 25% de taxa de deposição de monômeros, 25% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se k -mero estiver junto de outro k -mero.

Figura 5.12: Função de correlação de k -meros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 0,1% de taxa de deposição de monômeros, 49,9% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se k -mero estiver junto de outro k -mero.

Figura 5.13: Distribuição de tamanho de grãos de trímeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 25% de taxa de deposição de monômeros, 25% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.14: Distribuição do tamanho de grãos de monômeros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 25% de taxa de deposição de monômeros, 25% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Figura 5.15: Distribuição do tamanho de grãos de k -meros ao fim de adsorção de (1,3)-meros, com 0,1% de taxa de deposição de monômeros, 49,9% de taxa de deposição de trímeros, e 50% de taxa de difusão (igualmente dividida entre os dois k -meros, e entre as duas direções). α é a probabilidade de uma tentativa de difusão não ocorrer se monômero estiver junto de outro monômero.

Capítulo 6

Sumário e conclusões

Por basear-se na formação de nanoestruturas moleculares sem influência externa (apenas a partir das interações entre as moléculas e o substrato), a automontagem molecular oferece, entre outras coisas, a possibilidade de produção em larga escala de nanoinstrumentos, tais como fios, sensores e transistores (já existem alguns aparelhos extremamente pequenos, tais como diodos, construídos a partir de monocamadas automontadas). Esta é a razão pela qual automontagem molecular é um tópico altamente promissor na pesquisa de nanotecnologia atualmente. Entretanto esse fenômeno, muito comum na biologia, ainda precisa ser melhor compreendido antes de ser utilizado na indústria de componentes eletrônicos.

As monocamadas são um caso especial de automontagem, em que uma única camada é formada, seja através de fisissorção (em que as interações são fracas), ou de quimissorção (ligações químicas).

Muitos estudos experimentais vem sendo realizados sobre monocamadas automontadas, e a partir do uso de técnicas tais como microscopia de tunelamento eletrônico de varredura é possível visualizar a estrutura da camada formada ao longo do tempo, ou pelo menos em sua fase final. Torna-se assim interessante utilizar modelos estatísticos de deposição para obter informações sobre interações entre as moléculas e entre moléculas e substrato, a partir de características da camada montada. Entre os modelos existentes, escolhemos estudar o de adsorção sequencial aleatória e adsorção sequencial cooperativa, com algumas variações, como por exemplo a inclusão de processos de difusão ou evaporação. Estes modelos baseiam-se em métodos de Monte Carlo, na medida em que fazem uso de seqüências de números pseudo-aleatórios para escolher os sítios de deposição da molécula, ou para escolher qual evento

ocorrerá, no caso de termos dois processos competindo entre si.

No nosso trabalho o oligômero é representado pelo k -mero, formado a partir de unidades estruturais (meros) que se ligam covalentemente. O substrato é representado pela rede (unidimensional), onde os k -meros são adsorvidos. A rede é homogênea, ou seja, todos os sítios são iguais, e os k -meros não possuem propriedades direcionais; além disso, pode-se mencionar que a condição inicial utilizada foi sempre a de rede vazia, embora isso não fosse obrigatório. Outro detalhe importante é que, embora tenhamos realizado simulações com e sem condições periódicas de contorno, nosso foco foi em sistemas periódicos, e todos os resultados apresentados aqui foram obtidos com condições periódicas.

No caso de adsorção sequencial aleatória de oligômeros em uma dimensão, existem na literatura modelos analíticos para a porcentagem θ da rede ocupada em função do tempo. Os resultados obtidos em nossas simulações numéricas se mostraram sempre em bom acordo com as previsões. Aumentando-se o tamanho dos oligômeros sendo depositados, a velocidade de preenchimento da rede é maior nos estágios iniciais, mas a cobertura final da rede, atingida a saturação, é menor. Essa cobertura de saturação, que diminui à medida que aumenta a extensão do k -mero, aproxima-se do valor do problema contínuo, conhecido como *car parking problem*, quando k tende a infinito. A expressão para a fração da rede ocupada em um dado instante se modifica de acordo com o tamanho do k -mero, mas nota-se sempre uma dependência exponencial com o tempo.

A função de correlação apresenta rápido decaimento, demonstrando que a monocamada formada por RSA tem correlação de curto alcance. k -meros distantes um do outro estão totalmente descorrelacionados, e o sistema apresenta baixo grau de organização. Para o caso de dímeros uma expressão analítica existe também para a função de correlação, que nossas simulações de Monte Carlo também reproduzem. As probabilidades de encontrar um dado número de dímeros juntos (grãos, ou domínios) caem exponencialmente com a quantidade de dímeros que formam o grão, o que também é indicativo de um sistema pouco organizado.

Ainda dentro de RSA, estudamos a deposição de k -meros de dois tamanhos diferentes, cada um com uma taxa de deposição. No caso particular em que uma das espécies é um monômero, o processo fica equivalente à deposição de um k -mero na vertical ou na horizontal.

Com dois oligômeros competindo pela deposição, a concentração do menor oligômero (k') determina a cinética da cobertura da rede, para tem-

pos grandes, pois a essa altura o oligômero maior (k'') não consegue mais se depositar, e apenas o oligômero menor encontrará espaço na rede. Com dois oligômeros a cobertura da rede ainda apresenta uma dependência exponencial com o tempo.

Já a cobertura de saturação depende do tamanho dos dois k -meros, e da taxa do menor oligômero. Um oligômero maior aumenta a eficiência do processo na fase inicial de preenchimento, levando a um aumento da cobertura final (que será menor que 1 no caso em que nenhuma das espécies for um monômero). Conforme pode ser observado na tabela 3.3, é possível *aumentar* o preenchimento da rede "dopando" o fluxo de oligômeros com uma pequena quantidade de um oligômero *menor*. De fato, uma pequena quantidade de um oligômero menor introduz uma descontinuidade na função de cobertura da rede: quando a concentração (ou taxa) c' do oligômero menor no fluxo tende a 1, a cobertura final aproxima-se daquela do caso RSA monodisperso de k' ; aumentando a concentração de k'' no fluxo, aumenta-se o valor da cobertura final da rede; quando c'' se aproxima de 1 (e c' , a concentração do menor oligômero, tende a zero), o valor da cobertura final da rede tende a um valor diferente (maior) que o do caso de RSA monodisperso de k'' .

Essa descontinuidade, que ocorre na cobertura final da rede, não ocorre com a função de correlação: seja a concentração do oligômero maior, ou do menor, se esta concentração aproximar-se de 1, $g(r)$ tende à função de correlação do caso de RSA monodisperso daquele k -mero. A correlação da monocamada, com 2 oligômeros de tamanhos diferentes, continua sendo de curto alcance, característica de sistemas fora do equilíbrio.

A distribuição do tamanho de grãos, no caso de RSA de misturas, cai mais rapidamente com a adição de outro oligômero no fluxo, seja ele de maior ou menor extensão; isso significa que com dois oligômeros disputando espaço entre si, tem-se mais espécies isoladas, o sistema como um todo está mais desorganizado.

Tanto no caso de RSA de $(1,k)$ -meros (cinética), como no caso de RSA de (k_1, k_2) -meros (apenas cobertura final), as previsões dos modelos estocásticos estudados mostraram-se compatíveis com os resultados obtidos em nossas simulações de Monte Carlo.

Processos de relaxamento durante a deposição eliminam a taxa de saturação: agora a cobertura da rede evolui até a totalidade, para um tempo muito longo, no caso de RSA com difusão, ou até uma cobertura de equilíbrio, num tempo que pode variar bastante (dependendo da relação entre as taxas de adsorção e evaporação), no caso de adsorção e evaporação.

Além de alterar a cobertura final da rede, processos de relaxamento alteram também a cinética; no caso de RSAD, o estado final é aproximado de maneira geométrica, enquanto que nos casos de RSA essa aproximação era exponencial com o tempo.

A adição de processos de relaxamento impossibilita a obtenção de resultados exatos sobre a evolução no tempo da cobertura da rede, permitindo apenas aproximações, notadamente as de campo médio (apenas para $k > 3$; o caso $k=3$ é limite: nossas simulações sugerem que a aproximação de campo médio é válida se a taxa de difusão for muito maior que a de deposição, caso contrário, é necessária uma correção logarítmica [40]).

Também a função de correlação é alterada de maneira fundamental com a introdução da difusão: o tamanho dos picos diminui muito mais lentamente com a distância, revelando correlação de longo alcance, como é característico de processos de deposição em equilíbrio. Notamos também que a introdução da difusão tornou a queda da distribuição de tamanho de grãos mais lenta do que no caso RSA simples: com difusão, aumenta o tamanho dos grãos, e diminui o número de espécies isoladas, devido à maior eficiência que a difusão possibilita ao processo de preenchimento da rede.

No caso de adsorção com evaporação o valor de equilíbrio da cobertura da rede depende do tamanho do k -mero, e da razão entre a taxa de adsorção e a taxa de evaporação. Havendo apenas adsorção e evaporação (portanto sem difusão), se a cobertura da rede for maior que um valor crítico (para dímeros $\epsilon/\epsilon' \approx 40,7$), o processo passa a se desenvolver em duas escalas de tempo distintas: inicialmente a rede é preenchida até o valor de saturação do caso RSA simples, permanecendo nesse patamar por um longo período, para então evoluir até a cobertura de equilíbrio; durante a fase inicial, o preenchimento ocorre como se estivessemos em um processo RSA simples; na segunda fase, a adsorção de um oligômero requer diversas evaporações e adsorções, de modo a deslocar número de vacâncias suficiente para haver espaço para um oligômero adicional. A introdução da difusão não afeta a cobertura da rede (neste caso, um processo adsorção-difusão-evaporação), desde que a relação entre as taxas de adsorção e evaporação permaneça igual; entretanto maior ou menor difusão pode afetar a cinética do processo. Assim como no caso de adsorção com difusão, adsorção com evaporação também apresenta função de correlação de longo alcance.

No caso de adsorção cooperativa, a diferença básica é que as taxas de adsorção dependem do ambiente local (sítios vizinhos e oligômeros vizinhos). Essa cooperatividade exerce papel análogo àquele das interações em processos

de dinâmica molecular, por exemplo.

Como contribuição original fizemos RSAD de misturas de $(1,k)$ meros com cooperatividade. Neste modelo, introduzimos um parâmetro α , que é a probabilidade de que uma difusão não ocorra, se dois oligômeros já estiverem juntos (ou seja, atua como uma atração, que torna mais difícil a separação de dois oligômeros que estejam juntos); assim $\alpha = 0$ significa que não há interação entre os dois oligômeros, enquanto que $\alpha = 1$ significa que temos atração determinante para que os dois oligômeros nunca se separem. No caso de a interação ocorrer entre monômeros, não houve grandes mudanças na estrutura da monocamada; entretanto quando a interação se deu entre k -meros, foram visíveis as mudanças, tanto na função de correlação, quanto na distribuição de tamanho de grãos: houve diminuição no alcance da função de correlação (provavelmente devido à menor mobilidade dos oligômeros), e no que diz respeito à distribuição de grãos, notamos um favorecimento da formação de pares de k -meros e diminuição da quantidade de k -meros isolados. A introdução da atração entre k -meros, portanto, foi capaz de alterar de maneira significativa a estrutura da monocamada, afastando o sistema do equilíbrio.

Vimos em vários desses casos como a estrutura da monocamada pode ser afetada por parâmetros dependentes da condição de preparação (dependência com fluxo) e de condições intrínsecas (energias de interação com substrato - difusividade ou não - e com vizinhos). A estrutura da monocamada pode ser analisada a partir da função de correlação, e esta pode ser obtida experimentalmente, fornecendo informações sobre o processo de formação da camada, e sobre as interações existentes entre os oligômeros. Assim fica evidenciado como modelos estatísticos, tais como RSA e CSA, podem ser ferramentas úteis no estudo, desenvolvimento e aperfeiçoamento de processos de produção de monocamadas automontadas.

Apêndice A

Algoritmos

A.1 Apenas um evento

Consideremos automontagem de oligômeros em uma dimensão com apenas um tipo de oligômero, sem difusão ou evaporação, realmente o modelo mais simples de adsorção sequencial aleatória.

Neste algoritmo utilizamos números pseudo-aleatórios para escolher o sítio candidato à deposição. A deposição ocorrerá se houver espaço suficiente para a adsorção do oligômero; a tentativa sem sucesso de deposição, ou a presença de oligômeros já adsorvidos próximos, não afeta a possibilidade de adsorção na região; ou seja, se um oligômero não é adsorvido, ele não tentará uma adsorção na vizinhança daquele ponto, ele é apenas descartado ou retorna para o “reservatório” de oligômeros sendo jogados contra a rede. Na figura A.1 temos um fluxograma ilustrando o algoritmo de RSA simples.

Em todas as nossas simulações utilizamos condições periódicas de contorno.¹ Por que usá-las? A razão reside no fato de que nas nossas simulações trabalhamos com um número bastante limitado de partículas, ordens de grandeza a menos do que num pedaço microscópico de matéria. Se não usássemos condições periódicas de contorno, nosso algoritmo, por uma limitação de capacidade de memória e de processamento, acabaria dando uma importância desproporcional a efeitos de tamanho de rede finita (efeitos de superfície ou “borda”).

Vamos imaginar uma rede com condições fixas de contorno. Permanecendo em uma dimensão, é fácil perceber que quanto maior o tamanho

¹PBC - *periodic boundary conditions*

da nossa rede, menor será a proporção de sítios que só têm um vizinho ($2/N$), e o mesmo vale para um número maior de dimensões. Um exemplo de como condições periódicas de contorno podem fazer diferença é o de RSA com difusão; no início da simulação, a proporção de sítios difundido próximo de uma das bordas da rede é insignificante; entretanto nos últimos estágios, quando a rede está quase totalmente preenchida, essa proporção torna-se significativa, e a cinética de um sistema com condições periódicas de contorno torna-se completamente diferente daquela de um sistema com condições fixas de contorno.

Ao trabalhar com PBC, o que se quer é que, se sairmos da rede por um lado, entremos pelo outro, e vice-versa. Ou seja:

```

dado um sítio de entrada i, e um tamanho de rede L
se i for maior que L -> subtraímos L de i
se i for menor que 1 -> adicionamos L a i

```

Assim, um trímico pode ocupar os sítios N , 1 e 2 , por exemplo, o que não seria possível com uma rede finita.

Para testar se é possível que ocorra a adsorção de um oligômero nos sítios $[i, i+1, \dots, k-1]$, é preciso verificar se esses sítios estão vazios. Um vetor com valores booleanos armazena, para cada sítio da rede, a informação sobre seu estado, ocupado ou vazio. Ao ocorrer uma deposição, esse vetor é alterado da maneira necessária.

A.2 Mais de um evento

Quando tínhamos apenas um evento, utilizávamos números pseudo-aleatórios apenas para escolher o sítio candidato. Agora, com mais de um evento, os números pseudo-aleatórios são utilizados também para escolher qual evento tentaremos fazer acontecer. Antes tínhamos apenas deposição. Agora podemos ter deposição e difusão, ou deposição de um oligômero de tamanho k_1 , e de outro oligômero, de tamanho k_2 ; pode-se ter evaporação também. Na figura A.2 temos o fluxograma de uma simulação de RSA com difusão.

Por enquanto, tanto faz escolher qual dos eventos tentar, para depois escolher o sítio candidato, ou o contrário; posteriormente, quando usarmos um algoritmo de aceleração, veremos que obrigatoriamente teremos que escolher qual dos eventos será tentado **antes** de escolher o sítio candidato; isso será discutido em detalhes na próxima seção.

A seguir está o código do programa utilizado nas simulações, para simulação simples, 1d7.3.f90.

```

! 12 de junho de 2002 - Alexandre Martins Melo
! Nanomol, IFUSP ! 1d_6.1.f90 -> 1d_6.2.f90 usa: cpc.f90
!*****
! Programa de montagem de k-meros em uma dimensao;
! com difusao; condicoes periodicas de contorno.
! Faco histograma de regioes continuas de sitios
! T=t/N
! inclui 6 eventos: deposicao horizontal, deposicao vertical, difusao up
! vertical, horizontal, e difusao down vertical e horizontal
! faz deposicao de kmeros de tamanhos diferentes (ex: kA=2 e kB=3)
! ULTIMA MODIFICACAO
! usando gerador randomico do fortran 90
! N - numero de sitios da rede unidimensional
! k - numero de meros dos polimeros sendo depositados
! histMax - tamanho do histograma
! tOcup - taxa de ocupacao na qual começa a operar o algoritmo de aceleracao
! txDepA - taxa de tentativas de deposicao A
! txDepB - idem, para deposicao vertical B
MODULE constantes
  INTEGER, PARAMETER:: N=100000, kA=3, kB=3, histMax=50
  REAL, PARAMETER:: tOcup=0.00001, txDepA=0.01/2, txDepB=0.01/2 !0.999
  REAL, PARAMETER:: txDifUpA=0.99/4, txDifDownA=0.99/4, txDifUpB=0.99/4, &
    txDifDownB=0.99/4
  DOUBLE PRECISION, PARAMETER:: tStop=1.0*N
END MODULE

MODULE funcoes
  USE variaveis
  CONTAINS
  ! Inicializa as variaveis para a simulacao.
  ! dep%arquivo(r) - indica se o sitio r esta disponivel para adsorcao de um
  ! polimero começando em r;
  ! ocup(r) - indica se o sitio ja foi ocupado;
  ! nVazios - numero de sitios vazios
  ! t - tempo

```

```

SUBROUTINE inicializar(ocupA,ocupB,nVazios,t,semente,nOcupDepA,nOcupDepB)
  USE constantes, ONLY: N
  IMPLICIT NONE
  LOGICAL, INTENT(OUT) :: ocupA(N),ocupB(N)
  INTEGER, INTENT(OUT) :: nVazios,semente,nOcupDepA,nOcupDepB
  REAL, INTENT(OUT) :: t
  INTEGER i
  semente=3840896
  DO i=1,N
    ocupA(i)=.FALSE.
    ocupB(i)=.FALSE.
  END DO
  ! depA%n=N
  ! depB%n=N
  ! No inicio, com a rede vazia, nao ha sitios disponiveis para difusao.
  ! difDownA%n=0
  ! difUpA%n=0
  ! difDownB%n=0
  ! difUpB%n=0
  nVazios=N
  nOcupDepA=0
  nOcupDepB=0
  t=0
END SUBROUTINE inicializar
! tenta depositar um polimero sem usar listas; ao contrario de depPolLista,
! essa subrotina tem uma probabilidade menor que 1 (exceto quando a rede
! esta vazia) de conseguir realizar a adsorcao.
SUBROUTINE depPol(semente,ocupA,ocupB,nVazios,nOcupDep,k)
  USE constantes, ONLY: N,KA,KB
  IMPLICIT NONE
  INTEGER, INTENT(IN):: semente,k
  INTEGER, INTENT(INOUT):: nVazios,nOcupDep
  LOGICAL, INTENT(INOUT):: ocupA(N),ocupB(N)
  INTEGER i,r
  REAL x,random
  DOUBLE PRECISION w
  LOGICAL rDep
  ! declarando funcao cpc - condicoes periodicas de contorno

```

```

  INTEGER cpc
  rDep=.TRUE.      CALL Random_Number(w)
  r=INT(w*REAL(N))+1
  ! CALL random_number(x)
  ! r=INT(x*(N-k+1))
  i=0
  ! Testo para ver se eh possivel a deposicao
  DO WHILE(i.LE.(k-1)) ! testando se ha k-meros em deitados ou em pe
    IF((ocupA(cpc(r+i,N)).EQV..TRUE.).OR.(ocupB(cpc(r+i,N)).EQV..TRUE.))THEN
      rDep=.FALSE.
      i=k
    END IF
    i=i+1
  END DO
  ! se passou no teste, deposito
  IF(rDep.EQV..TRUE.)THEN
    DO i=0,k-1
      IF(k.EQ.kA)THEN
        ocupA(cpc(r+i,N))=.TRUE.
      ELSE IF(k.EQ.kB)THEN
        ocupB(cpc(r+i,N))=.TRUE.
      END IF
    END DO
    nVazios=nVazios-k
    nOcupDep=nOcupDep+k
  END IF
  ! write(1,*)'###r=',r
END SUBROUTINE depPol
! *****
! deposicao sem lista *****
SUBROUTINE depSemLista(tDouble,nVazios,semente,ocupA,ocupB,temp,&
nOcupDepA,nOcupDepB)
  USE constantes, ONLY: N,KA,KB,txDepA,txDepB,txDifUpA,txDifDownA,&
txDifUpB,txDifDownB,tOcup,tStop
  IMPLICIT NONE
  INTEGER, INTENT(IN):: temp
  INTEGER, INTENT(INOUT):: nVazios,semente,nOcupDepA,nOcupDepB
  LOGICAL, INTENT(INOUT):: ocupA(N),ocupB(N)

```



```

! difusao down B @@@@
ELSE
  CALL Random_Number(w)
  r=INT(w*REAL(N))+1
  inteiro=.TRUE.
  DO i=r,r+kB-1
    IF(ocupB(cpc(i,N)).EQV..FALSE.)THEN
      inteiro=.FALSE.
    END IF
  END DO
  IF((ocupB(cpc(r-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupA(cpc(r-1,N))&
.EQV..FALSE.).AND.(inteiro.EQV..TRUE.))THEN
    ocupB(cpc(r+kB-1,N))=.FALSE.
    ocupB(cpc(r-1,N))=.TRUE.
  END IF
!   write(1,*)'#difusao down B'
END IF
tDouble=tDouble+1
!   write(1,*)'r=',r
!   write(1,*)ocupA
!   write(1,*)ocupB
END DO
END SUBROUTINE depSemLista
! no final do programa, verifico estatistica de "graos", ou seja,
! regioes continuas de oligomeros em pe ou deitados
! probH(i) - probabilidade de ter i k-meros deitados juntos
! probV(i) - probabilidade de ter i k-meros em pe juntos
SUBROUTINE histograma(ocupA,ocupB)
  USE constantes, ONLY: N,kA,kB,histMax
  IMPLICIT NONE
  LOGICAL, INTENT(IN):: ocupA(N),ocupB(N)
  INTEGER i,contadorA,contadorB,totalA,totalB,histA(histMax),&
histB(histMax)
  REAL probA,probB,mediaA,mediaB      PRINT*,'verificando histograma'
  DO i=1,histMax      histA(i)=0
    histB(i)=0
  END DO
  totalA=0

```

```

totalB=0
i=1
contadorA=1
DO WHILE(i.LE.N)
!   DO WHILE((i<=N).OR.(contadorB.NE.1))
      IF((ocupA(i).EQV..TRUE.).AND.(ocupA(i+kA).EQV..TRUE.))THEN
        contadorA=contadorA+1
        i=i+kA
      ELSE IF((ocupA(i).EQV..TRUE.).AND.(ocupA(i+kA).EQV..FALSE.))THEN
        histA(contadorA)=histA(contadorA)+1
        totalA=totalA+1
        contadorA=1
        i=i+kA
      ELSE !vazio
        i=i+1
      END IF
END DO
contadorB=1
i=1
!   DO WHILE((i<=N).OR.(contadorB.NE.1))
DO WHILE(i.LE.N)
  write(3,*)'#!',i
  IF((ocupB(i).EQV..TRUE.).AND.(ocupB(i+kB).EQV..TRUE.))THEN
    contadorB=contadorB+1
    i=i+kB
  ELSE IF((ocupB(i).EQV..TRUE.).AND.(ocupB(i+kB).EQV..FALSE.))THEN
    histB(contadorB)=histB(contadorB)+1
    totalB=totalB+1
    contadorB=1
    i=i+kB
  ELSE !vazio
    i=i+1
  END IF
END DO
OPEN(2,file='1d7.3.192.histA.out',STATUS='replace')
OPEN(3,file='1d7.3.192.histB.out',STATUS='replace')
WRITE(2,*)'#i      histA(i)'
WRITE(3,*)'#i      histB(i)'

```



```

DO i=1,histMax ! imprimo as probabilidades
  probA=REAL(histA(i))/REAL(totalA)
  WRITE(2,*)i,probA
  mediaA=mediaA+REAL(i)*probA
  probB=REAL(histB(i))/REAL(totalB) ! <-----
  WRITE(3,*)i,probB
  mediaB=mediaB+REAL(i)*probB      END DO
WRITE(2,*)'#Media: ',mediaA
WRITE(3,*)'#Media: ',mediaB
CLOSE(2)
CLOSE(3)
END SUBROUTINE histograma
! funcao de correlacao: qual a probabilidade de haver outro k-mero a
! uma distancia x (distancia entre os polimeros)
! POCK - pontos onde comecam kameros, a partir de 1
SUBROUTINE fCorrelacao(ocupA,ocupB)
  USE constantes, ONLY: N,kA,kB
  IMPLICIT NONE
  LOGICAL, INTENT(IN):: ocupA(N),ocupB(N)
  INTEGER i,j,m,h,contadorA,contadorB,MAX,marca,contador
  PARAMETER(MAX=1000)
  INTEGER vetor(N),counter,histCorA(MAX),histCorB(MAX),POCK(N),&
histCor(MAX)
  INTEGER cpc !funcao
  PRINT*, 'Verificando funcao de correlacao.'
  DO i=1,MAX
    histCorA(i)=0
    histCorB(i)=0
    histCor(i)=0
  END DO
  ! comeco de um lugar onde se inicia um k-mero
  DO i=1,N
    IF((ocupA(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupA(cpc(i,N))&
.EQV..TRUE.))THEN
      marca=i
      EXIT
    END IF
  END DO

```

```

! escrevo meu vetor POCK(N)
  j=marca
  m=1
  DO WHILE(j.LE.N+marca-1)
    IF(ocupA(cpc(j,N)).EQV..TRUE.)THEN
      POCK(m)=cpc(j,N)
      m=m+1
      j=j+kA
    ELSE
      j=j+1
    END IF
    contadorA=m
  END DO
  ! varro POCK para a direita; a partir de i=POCK(1), ando k. A partir dai,
  ! ando MAX, de 1 em 1, fazendo histCorA(i-POCK(1))+ toda vez que
  ! chegar no comeco de um kamero.
  DO j=1,contadorA
    m=j+1
    DO i=POCK(j)+kA,POCK(j)+MAX
      IF(cpc(i,N).EQ.POCK(m))THEN
        histCorA(cpc(i,N)-POCK(j))=histCorA(cpc(i,N)-POCK(j))+1
        m=m+1
      END IF
    END DO
  END DO
  ! a mesma coisa agora para kB
  DO i=1,N
    IF((ocupB(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupB(cpc(i,N))&
.EQV..TRUE.))THEN
      marca=i
      EXIT
    END IF
  END DO
  j=marca
  m=1
  DO WHILE(j.LE.N+marca-1)
    IF(ocupB(cpc(j,N)).EQV..TRUE.)THEN
      POCK(m)=cpc(j,N)

```

```

        m=m+1
        j=j+kB
    ELSE
        j=j+1
    END IF
    contadorB=m
END DO
DO j=1,contadorB
    m=j+1
    DO i=POCK(j)+kB,POCK(j)+MAX
        IF(cpc(i,N).EQ.POCK(m))THEN
            histCorB(cpc(i,N)-POCK(j))=histCorB(cpc(i,N)-POCK(j))+1
            m=m+1
        END IF
    END DO
END DO
! idem independente de ser kA ou kB
DO i=1,N
    IF(((ocupA(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupB(cpc(i-1,N))&
    .EQV..FALSE.)) .AND. ((ocupA(cpc(i,N)).EQV..TRUE.) .OR. (ocupB(cpc(i,N))&
    .EQV..TRUE.)))THEN
        marca=i
        EXIT
    END IF
END DO
j=marca
m=1
DO WHILE(j.LE.N+marca-1)
    IF(ocupA(cpc(j,N)).EQV..TRUE.)THEN
        POCK(m)=cpc(j,N)
        m=m+1
        j=j+kA
    ELSE IF(ocupB(cpc(j,N)).EQV..TRUE.)THEN
        POCK(m)=cpc(j,N)
        m=m+1
        j=j+kB
    ELSE
        j=j+1
    END IF
END DO

```

```

    END IF
    contador=m
END DO
DO j=1,contador
    m=j+1
    DO i=POCK(j)+1,POCK(j)+MAX
        IF(cpc(i,N).EQ.POCK(m))THEN
            histCor(cpc(i,N)-POCK(j))=histCor(cpc(i,N)-POCK(j))+1
            m=m+1
        END IF
    END DO
END DO

OPEN(10,file='1d7.3.192.corA.out',STATUS='replace')
WRITE(10,*)'# i', ' histCorA(i)'
OPEN(11,file='1d7.3.192.corB.out',STATUS='replace')
WRITE(11,*)'# i', ' histCorB(i)'
OPEN(12,file='1d7.3.192.cor.out',STATUS='replace')
WRITE(12,*)'# i', ' histCor(i)'
DO i=1,MAX
    WRITE(10,*)i,REAL(histCorA(i))/REAL(contadorA)
    WRITE(11,*)i,REAL(histCorB(i))/REAL(contadorB)
    WRITE(12,*)i,REAL(histCor(i))/REAL(contador)
END DO
CLOSE(10)
CLOSE(11)
CLOSE(12)
END SUBROUTINE fCorrelacao
END MODULE funcoes
! *****
! temp - temporizador
! tOcup- taxa de ocupacao da rede
! pDep - parametro que indica a proporcao entre tentativas de
! deposicao e difusao (difusao rapida ou lenta)
PROGRAM montagem1D
    USE constantes, ONLY: N,kA,kB,txDepA,txDepB,tOcup
    USE funcoes, ONLY: inicializar,depSemLista,histograma,fcorrelacao
    ! USE variaveis

```

```

IMPLICIT NONE
INTEGER i,j,h,r,nVazios,semente,iteracoes,nOcupDepA,nOcupDepB
INTEGER contador,temp,iTemp
PARAMETER(temp=10)
LOGICAL ocupA(N),ocupB(N),disponivel,inteiro
REAL t,pSuc,z,tProc1,tProc2,tProc
DOUBLE PRECISION tDouble
REAL random
INTEGER cpc
REAL tProc3,tProc4,tProc5
integer c
!
INTEGER Count(1)
CALL System_Clock(Count(1))
CALL Random_Seed(Put=Count)
!
!
CALL CPU_TIME(tProc1)
CALL inicializar(ocupA,ocupB,&
nVazios,t,semente,nOcupDepA,nOcupDepB)
CALL cpu_time(tProc3)
OPEN(1,file='1d7.3.192.out',STATUS='replace')
tProc=tProc3-tProc1
PRINT*,'# Tempo de inicializacao:',tProc,'(s)'
WRITE(1,*)'# 1d7.3.f90 // N =',N,' kA=',kA,' kB=',kB
WRITE(1,*)'#txDepA=',txDepA,' txDepB=',txDepB,' tOcup=',tOcup
WRITE(1,*)'# t, total, nOcupDepA, nOcupDepB'
! WRITE(1,*)t,REAL(N-nVazios)/REAL(N),nOcupDepA,nOcupDepB
CALL depSemLista(tDouble,nVazios,semente,ocupA,ocupB,temp,nOcupDepA,&
nOcupDepB)
WRITE(1,*)'#Passando para modo com listas.'
CALL CPU_TIME(tProc4)
PRINT*,'#Passando para modo com listas apos ',tProc4-tProc1,' segundos.'
! CALL verifica(1,N,ocup,ocupV,deph,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV)
! CALL transicao(deph,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV,ocup,ocupV)
! CALL depComLista(tDouble,semente,temp,nVazios,iteracoes,deph,&
! depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV,ocup,ocupV,nOcupDepV,nOcupDepH)

```

```
CALL histograma(ocupA,ocupB)
CALL fCorrelacao(ocupA,ocupB)
WRITE(1,*)'#Fim do programa depois de',tDouble,' iteracoes.'
```

```
! WRITE(1,*)t,REAL(nVazios)/REAL(N)
CALL CPU_TIME(tProc2)
tProc=tProc2-tProc1
WRITE(1,*)'# Tempo de processamento:',tProc,'(s)'
PRINT*,'# Tempo de processamento:',tProc,'(s), apos', tDouble,'iteracoes.'
```

```
END PROGRAM montagem1D
```

O programa anterior utiliza o código `cpc.f90`, também desenvolvido dentro do mestrado, cujo código vem abaixo.

```

! Condições Periódicas de Contorno
INTEGER FUNCTION cpc(i,L)
  IMPLICIT NONE
  INTEGER, INTENT(INOUT):: i
  INTEGER, INTENT(IN):: L
  IF(i>L)THEN
    cpc=i-L
  ELSE IF(i<1)THEN
    cpc=i+L
  ELSE
    cpc=i
  END IF
  RETURN
END

```

A.3 Simulação Acelerada

Quando a rede está praticamente vazia, quase todas as tentativas de deposição obterão sucesso. Contudo, quando a rede está próxima da taxa de saturação (no caso de RSA puro), ou quando está quase totalmente preenchida (se tivermos difusão), a maior parte das tentativas de deposição irá falhar.

Ou seja, nesses estágios finais da simulação o programa gastará a maior parte do processamento tentando, sem sucesso, achar sítios que possibilitem novas adsorções. Se guardarmos na memória quais sítios estão disponíveis para adsorção, assim como para outros eventos, a simulação fica bem mais eficiente: torna-se possível escolher sempre sítios com a certeza de que irá acontecer adsorção; entretanto, para registrar de maneira correta a cinética do processo, deve-se fazer a atualização do tempo de maneira diferente, e é isso que discutiremos em detalhes agora.

Se tivermos apenas um evento ocorrendo, por exemplo deposição de dímeros, podemos representar a taxa de sucesso tx_s como:

$$tx_s = \frac{tx_d \cdot n}{N} \quad (A.1)$$

onde tx_d é a taxa de tentativas de deposição por sítio (ou o fluxo do oligômero específico), n é o número de sítios disponíveis para deposição, e N é o número total de sítios na rede.

Antes, o incremento no tempo era sempre 1, e após cada tentativa, tínhamos:

$$t \rightarrow t+dt$$

onde dt era, geralmente, representado por 1, representando um passo de Monte Carlo, ² durante o qual ocorria uma tentativa de deposição, ou de difusão, etc.

Agora que estamos utilizando este algoritmo com listas, definiremos um incremento de tempo dt , que é igual ao Δt da eq. 2 da ref. [72]

$$dt = \frac{1}{tx_s} \quad (A.2)$$

Na verdade este dt da equação A.2 não é tão diferente do incremento de tempo que havia antes, apenas esses dois dt s representam coisas diferentes: o antigo representava a taxa de tentativas de deposição (fiquemos por enquanto no caso de RSA puro), e para ele vale a equação

$$tx_t = \frac{tx_d \cdot n}{N} \quad (A.3)$$

onde tx_t é a taxa de tentativas de deposição, e n é o número de sítios em que se pode *tentar* realizar deposição (ou seja, $n = N$, pode-se tentar depositar

²Não confundir com uma unidade no tempo normalizado, definida por $\frac{t}{N}$

um sítio em qualquer lugar da rede; se vamos conseguir, ou seja, se haverá espaço, é outra coisa...). Obviamente se $n = N$, $tx_t = tx_d$, e se só tivermos deposição, então $tx_d = 1 = tx_t$, e estamos de volta ao incremento de tempo igual a 1:

$$dt = \frac{1}{tx_t} = 1$$

Assim, a equação A.2 estabelece uma correspondência entre a taxa de ocorrência de um evento, tx_s , e o tempo dt mais provável entre duas ocorrências consecutivas. A idéia é realizar *apenas* tentativas de sucesso, e incrementar o tempo por uma quantidade dt dada pela equação A.2. Se tivermos mais de um evento acontecendo, por exemplo deposição de monômeros e dímeros, será necessário calcular as probabilidades e intervalos de tempo separadamente para cada um.

É preciso ter em mente que o tempo mais provável entre duas ocorrências de um mesmo evento, dt , é diferente para cada evento. Juntando as equações A.1 e A.2, temos:

$$dt = \frac{N}{tx_{ev} n_{ev}} \quad (A.4)$$

onde n_{ev} é o número de sítios disponíveis para aquele dado evento. Vamos supor o caso em que temos 3 eventos: deposição de dímeros, difusão para a direita e difusão para a esquerda. Teremos no início da simulação $n_{dep} = N$, pois como a rede está vazia, todos os sítios estarão disponíveis para deposição; à medida que a rede vai sendo preenchida, n_{dep} irá diminuindo, até eventualmente chegar a zero. Entretanto conforme vacâncias da rede se juntarem, n_{dep} aumenta. Assim, n_{dep} apresentará uma tendência de declínio ao longo da simulação, embora às vezes aumente. Nos estágios finais da simulação estará sempre próximo ou igual a zero.

Já n_{difD} e n_{difD} serão zero no início da simulação, pois se a rede está vazia, não há o que difundir. Apresentarão uma tendência de aumento até certo ponto da simulação; no momento em que a deposição só fique possível com o agrupamento de vacâncias, n_{difD} e n_{difD} começarão a diminuir.

Portanto temos um n_{ev} diferente para cada evento, em cada momento da simulação. Assim, olhando novamente para a equação A.4, percebemos que o incremento de tempo dt que deveremos usar, ao utilizar listas, será diferente para cada evento, e para cada momento da simulação. O que é importante ficar claro é que, mesmo que a taxa com que tentemos cada

evento, tx_{ev} , seja igual, o incremento de tempo será diferente. Se utilizamos listas que nos permitem escolher sítios com a certeza de que a tentativa para aquele evento obterá sucesso, e se o incremento de tempo é diferente para cada evento, então mesmo que tx_{ev} seja o mesmo para todos os eventos, não poderemos realizá-los em igual número. Devemos contabilizar o tempo gasto com cada evento, dt , num "relógio", e os relógios dos eventos devem permanecer tão sincronizados quanto possível, para que os eventos sejam realizados de maneira realística.

Cada vez que um evento acontece, devemos adicionar o tempo do seu respectivo relógio de dt . Na figura A.3 temos, em um dado momento, as barras preenchidas representando o tempo gasto até ali com cada evento; vemos que o evento que tem a menor soma total de tempo é difusão para direita. Após somarmos o dt correspondente ao relógio $diffD$ vemos que o evento que tem a menor soma de tempo agora (ou seja, o evento que está mais atrasado) é a deposição. Depois de realizar deposição, o evento mais atrasado fica sendo difusão para direita, que é realizado novamente; em seguida, difusão para a esquerda, depois difusão para direita, deposição, difusão para a direita, e assim segue. dts menores para o evento de difusão para a direita significam que existem mais sítios disponíveis para difundir para a direita do que para os demais eventos, por isso esse evento ocorre mais freqüentemente. Se ao contrário, poucos sítios estiverem disponíveis para um determinado evento, seus dts serão grandes, e ele ocorrerá com pouca freqüência.

O tempo lido no relógio monitorando o evento α pode ser representado assim:

$$T_{\alpha} = \sum_i dt_{\alpha}^{(i)} = \langle dt_{\alpha} \rangle n_{\alpha} \quad (A.5)$$

onde $\langle dt_{\alpha} \rangle$ é o incremento médio de tempo para o evento α , e n_{α} é o número de vezes que o evento α aconteceu desde o início da simulação.

O programa soma os intervalos de tempo para cada evento a cada passo de Monte Carlo. O tempo gasto com cada evento é computado separadamente, e é escolhido sempre o evento com a menor soma de tempo³.

Nenhum dos relógios tem o tempo "oficial", apesar de tentarmos mantê-los tão sincronizados quanto possível. Utilizamos como o tempo oficial o

³Esse é um procedimento determinístico; uma outra alternativa seria aumentar a probabilidade de escolher o evento com o menor T_{α} , de modo que $p_{\alpha} = \frac{T_{\alpha}}{T_{\alpha} + T_{\beta} + \dots + T_{\mu}}$

tempo médio, ou seja, a soma dos tempos de cada relógio, dividido pelo número de relógios (o número de eventos diferentes acontecendo).

Na figura A.4 temos o fluxograma de um programa que simula RSAD usando listas. Inicialmente números pseudo-aleatórios são utilizados para escolher qual dos 3 eventos será realizado (agora falamos em qual evento será realizado, não em qual evento será tentado). Uma vez escolhido o evento, números pseudo-aleatórios são utilizados novamente para escolher em qual sítio ocorrerá o evento. O incremento de tempo, ou intervalo de tempo mais provável entre duas ocorrências consecutivas do mesmo evento, é calculado, e em seguida o evento é realizado. O tempo é incrementado com dt , que agora é diferente de 1, como já foi visto. Por fim, as listas que guardam os sítios disponíveis para cada evento devem ser atualizadas.

A seguir temos o código do programa com simulação acelerada, 1d6.2.f90.

```
! 12 de junho de 2002 - Alexandre Martins Melo
! Nanomol, IFUSP
! 1d_6.1.f90 -> 1d_6.2.f90 usa: busca.f90, random.f, cpc.f90

!*****
! Programa de montagem de k-meros em uma dimensao;
! com difusao; condicoes periodicas de contorno.
! uso as somatorias dos dts para escolher qual evento ocorrera
! Inclui fator de normalizacao no calculo da soma dos dts
! T=t/N

! N - numero de sitios da rede unidimensional
! k - numero de meros dos polimeros sendo depositados
! histMax - tamanho do histograma
! tOcup - taxa de ocupacao na qual comeca a operar o algoritmo de aceleracao
! txDepH - taxa de tentativas de deposicao na horizontal
! txDepV - idem, para deposicao vertical
! txDifUpV

MODULE constantes
  INTEGER, PARAMETER:: N=100000,k=2,histMax=50
  REAL, PARAMETER:: tOcup=0.2,txDepV=0.5,txDepH=0.5
  REAL, PARAMETER:: txDifUpV=0.,txDifDownV=0.,txDifUpH=0.,txDifDownH=0.
```

```

REAL, PARAMETER:: fn=1./2.
END MODULE

! disp - estrutura de sitios disponiveis para (...)
! %n - numero de sitios disponiveis para ...
! % l - lista de sitios disponiveis para ...
! %arquivo - vetor que guarda quais sitios sao disponiveis e indisponiveis
MODULE variaveis
  USE constantes, ONLY: N
  TYPE disp
    INTEGER n, l(N)
    LOGICAL arquivo(N)
  END TYPE disp
END MODULE

MODULE funcoes
  USE variaveis
  CONTAINS

  ! Inicializa as variaveis para a simulacao.
  ! dep%arquivo(r) - indica se o sitio r esta disponivel para adsorcao de um
  ! polimero comecando em r;
  ! ocup(r) - indica se o sitio ja foi ocupado;
  ! nVazios - numero de sitios vazios
  ! t - tempo
  SUBROUTINE inicializar(depH, depV, difDownH, difDownV, difUpH, difUpV, &
    ocup, ocupV, nVazios, t, nOcupDepV, nOcupDepH)
    USE constantes, ONLY: N, k
    IMPLICIT NONE
    LOGICAL, INTENT(OUT) :: ocup(N), ocupV(N)      INTEGER, INTENT(OUT)
    TYPE(dis), INTENT(OUT) :: depH, depV, difDownH, difDownV, difUpH, difUpV
    REAL, INTENT(OUT) :: t
    INTEGER i
    DO i=1, N

```

```

      ocup(i)=.FALSE.
      ocupV(i)=.FALSE.
    END DO
    depH%n=N
    depV%n=N
  ! No inicio, com a rede vazia, nao ha sitios disponiveis para difusao.
    difDownH%n=0
    difUpH%n=0
    difDownV%n=0
    difUpV%n=0
    nVazios=N
    nOcupDepH=0
    nOcupDepV=0
    t=0
  END SUBROUTINE inicializar

  ! Tira o sitio 'r' da lista de sitios disponiveis para [qualquer coisa]
  ! 'x%l(h)'; pode ser deposicao, difusao up ou difusao down.
  ! atualiza 'x%arquivo(r)' e 'x%n(r)';
  ! r - sitio a ser eliminado, representado no vetor x%l() pela posicao h;
  ! x%l(h) - tem os sitios disponiveis para deposicao
  ! (polimero comecando em h);
  ! x%n - numero de sitios disponiveis para deposicao
  SUBROUTINE elimDisp(h, x)
    IMPLICIT NONE
    INTEGER, INTENT(IN) :: h
    TYPE(dis), INTENT(INOUT) :: x
    INTEGER i, r
    r=x%l(h)
    ! write(1,*) '~~~ posicao h=', h, 'valor=', r
    ! Nao devo indisponibilizar um sitio que ja esta indisponivel.
    ! A falta desse IF estava causando erros na contagem x%n. (longa estoria!)
    IF(x%arquivo(r).EQV..TRUE.)THEN
      DO i=h, x%n
        x%l(i)=x%l(i+1)
      END DO
      x%arquivo(r)=.FALSE.
      x%n=x%n-1

```

```

      ELSE
!      PRINT*, 'AVISO: Tentativa de indisponibilizar sitio', r, &
! 'que ja esta indisponivel.' , x%l, x%arquivo
      END IF
      END SUBROUTINE elimDisp

! IMPORTANTE: a grande diferenca entre elimDisp e criaDisp eh que elimDisp
! usa a posicao h, enquanto criaDisp usa o sitio propriamente dito, r, que
! eh criado na posicao tal que os elementos do vetor permanecam em ordem
! crescente.
      SUBROUTINE criaDisp(r,h,x)
      USE constantes, ONLY: N
      IMPLICIT NONE
      INTEGER, INTENT(IN):: r,h
      TYPE(dis), INTENT(INOUT):: x
      INTEGER i
      x%n=x%n+1
      DO i=x%n,h+1,-1
        x%l(i)=x%l(i-1)
      END DO
      x%l(h)=r
      x%arquivo(r)=.TRUE.
      END SUBROUTINE criaDisp

! tenta depositar um polimero sem usar listas; ao contrario de depPolLista,
! essa subrotina tem uma probabilidade menor que 1 (exceto quando a rede
! esta vazia) de conseguir realizar a adsorcao.
      SUBROUTINE depPol(ocup,ocupV,nVazios,nOcupDepH)
      USE constantes, ONLY: N,k
      IMPLICIT NONE
      LOGICAL, INTENT(IN):: ocupV(N)
      INTEGER, INTENT(INOUT):: nVazios,nOcupDepH
      LOGICAL, INTENT(INOUT):: ocup(N)
      INTEGER i,r
      DOUBLE PRECISION z
      LOGICAL rDep
! declarando funcao cpc - condicoes periodicas de contorno
      INTEGER cpc

```

```

      rDep=.TRUE.
      CALL random_number(z)
      r=INT(z*N)+1
      i=0
! Testo para ver se eh possivel a deposicao
      DO WHILE(i.LE.(k-1)) ! testando se ha k-meros em deitados ou em pe
        IF((ocup(cpc(r+i,N)).EQV..TRUE.).OR.(ocupV(cpc(r+i,N)).&
EQV..TRUE.))THEN
          rDep=.FALSE.
          i=k
        END IF
        i=i+1
      END DO
! se passou no teste, deposito
      IF(rDep.EQV..TRUE.)THEN
        DO i=0,k-1
          ocup(cpc(r+i,N))=.TRUE.
        END DO
        nVazios=nVazios-k
        nOcupDepH=nOcupDepH+k
      END IF
!   write(1,*)'#r=',r
      END SUBROUTINE depPol

! *****

      SUBROUTINE depPolVertical(ocup,ocupV,nVazios,nOcupDepV)
      USE constantes, ONLY: N
      IMPLICIT NONE
      LOGICAL, INTENT(IN):: ocup(N)
      INTEGER, INTENT(INOUT):: nVazios,nOcupDepV
      LOGICAL, INTENT(INOUT):: ocupV(N)
      INTEGER r
      DOUBLE PRECISION z
      CALL random_number(z)
      r=INT(z*REAL(N))+1
! Testo para ver se eh possivel a deposicao em pe
      IF((ocup(r).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(r).EQV..FALSE.))THEN
! se passou no teste, deposito

```

```

    ocupV(r)=.TRUE.
    nVazios=nVazios-1
    nOcupDepV=nOcupDepV+1
  END IF
!   write(1,*)'#r=',r
END SUBROUTINE depPolVertical

! *****

! Atualiza as listas de sitios disponiveis para deposicao, difusao up
! e difusao down;
SUBROUTINE verifica(i1,i2,ocup,ocupV,depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV)
  USE constantes, ONLY: N,k
  IMPLICIT NONE

  INTEGER, INTENT(IN)::i1,i2
  LOGICAL, INTENT(IN)::ocup(N),ocupV(N)
  TYPE(dis), INTENT(INOUT)::depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV
  INTEGER i,j,h
  LOGICAL disponivel,inteiro

  INTEGER cpc !funcao cpc

  DO i=i1,i2
    !checando depV
    IF((ocup(cpc(i,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(i,N)).EQV..FALSE.&
  ))THEN
      IF(depV%arquivo(cpc(i,N)).EQV..FALSE.)THEN
        CALL busca(cpc(i,N),depV%n,depV%l,h)
        CALL criaDisp(cpc(i,N),h,depV)
      END IF
    END IF
    IF((ocup(cpc(i,N)).EQV..TRUE.).OR.(ocupV(cpc(i,N)).EQV..TRUE.))&
  THEN
      IF(depV%arquivo(cpc(i,N)).EQV..TRUE.)THEN
        CALL busca(cpc(i,N),depV%n,depV%l,h)

```

```

    CALL elimDisp(h,depV)
  END IF
END IF
!checando depH
disponivel=.TRUE.
DO j=i,i+k-1
  IF((ocup(cpc(j,N)).EQV..TRUE.).OR.(ocupV(cpc(j,N)).EQV..TRUE.))&
  THEN
    disponivel=.FALSE.
    EXIT
  END IF
END DO
IF((disponivel.EQV..TRUE.).AND.(depH%arquivo(cpc(i,N)).EQV..FALSE.&
  ))THEN
  CALL busca(cpc(i,N),depH%n,depH%l,h)
  CALL criaDisp(cpc(i,N),h,depH)
END IF
IF((disponivel.EQV..FALSE.).AND.(depH%arquivo(cpc(i,N)).EQV..TRUE.&
  ))THEN
  CALL busca(cpc(i,N),depH%n,depH%l,h)
  CALL elimDisp(h,depH)
END IF
!checando difUpV
IF((ocupV(cpc(i,N)).EQV..TRUE.).AND.(ocup(cpc(i+1,N)).EQV..FALSE.)&
  .AND.(ocupV(cpc(i+1,N)).EQV..FALSE.))THEN
  IF(difUpV%arquivo(cpc(i,N)).EQ
    CALL busca(cpc(i,N),difUpV%n,difUpV%l,h)
    CALL criaDisp(cpc(i,N),h,difUpV)
  END IF
END IF
IF((ocupV(cpc(i,N)).EQV..FALSE.).OR.(ocup(cpc(i+1,N)).EQV..TRUE.)&
  .OR.(ocupV(cpc(i+1,N)).EQV..TRUE.))THEN
  IF(difUpV%arquivo(cpc(i,N)).EQV..TRUE.)THEN
    CALL busca(cpc(i,N),difUpV%n,difUpV%l,h)
    CALL elimDisp(h,difUpV)
  END IF
END IF
!checado difDownV
IF((ocupV(cpc(i,N)).EQV..TRUE.).AND.(ocupV(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.)&

```



```

.AND.(ocupV(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.))THEN
  IF(difDownV%arquivo(cpc(i,N)).EQV..FALSE.)THEN
    CALL busca(cpc(i,N),difDownV%n,difDownV%l,h)
    CALL criaDisp(cpc(i,N),h,difDownV)
  END IF
END IF
IF((ocupV(cpc(i,N)).EQV..FALSE.).OR.(ocup(cpc(i-1,N)).EQV..TRUE.))&
.OR.(ocupV(cpc(i-1,N)).EQV..TRUE.))THEN
  IF(difDownV%arquivo(cpc(i,N)).EQV..TRUE.)THEN
    CALL elimDisp(h,difDownV)
  END IF
END IF
!checando difUpH
! write(1,*)'verifica',difUpH%arquivo(11)
inteiro=.TRUE.
DO j=i,i+k-1
  IF(ocup(cpc(j,N)).EQV..FALSE.)THEN
    inteiro=.FALSE.
    EXIT
  END IF
END DO
IF((inteiro.EQV..TRUE.).AND.(ocup(cpc(i+k,N)).EQV..FALSE.))&
.AND.(ocupV(cpc(i+k,N)).EQV..FALSE.))THEN
  IF(difUpH%arquivo(cpc(i,N)).EQV..FALSE.)THEN
    CALL busca(cpc(i,N),difUpH%n,difUpH%l,h)
    CALL criaDisp(cpc(i,N),h,difUpH)
  END IF
END IF
IF((inteiro.EQV..FALSE.).OR.(ocup(cpc(i+k,N)).EQV..TRUE.))&
.OR.(ocupV(cpc(i+k,N)).EQV..TRUE.))THEN
  ! write(1,*)'teste 1',difUpH%arquivo(cpc(i,N))
  IF(difUpH%arquivo(cpc(i,N)).EQV..TRUE.)THEN
    CALL busca(cpc(i,N),difUpH%n,difUpH%l,h)
    CALL elimDisp(h,difUpH)
  ! write(1,*)'#### eliminando difUpH - ',i,'
  END IF
END IF
!checando difDownH

```

```

inteiro=.TRUE.
DO j=i,i+k-1
  IF(ocup(cpc(j,N)).EQV..FALSE.)THEN
    inteiro=.FALSE.
    EXIT
  END IF
END DO
! write(1,*)r,i,inteiro
IF((inteiro.EQV..TRUE.).AND.(ocup(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.))&
.AND.(ocupV(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.))THEN
  IF(difDownH%arquivo(cpc(i,N)).EQV..FALSE.)THEN
    CALL busca(cpc(i,N),difDownH%n,difDownH%l,h)
    CALL criaDisp(cpc(i,N),h,difDownH)
  END IF
END IF
IF((inteiro.EQV..FALSE.).OR.(ocup(cpc(i-1,N)).EQV..TRUE.))&
.OR.(ocupV(cpc(i-1,N)).EQV..TRUE.))THEN
  IF(difDownH%arquivo(cpc(i,N)).EQV..TRUE.)THEN
    CALL busca(cpc(i,N),difDownH%n,difDownH%l,h)
    CALL elimDisp(h,difDownH)
  END IF
END IF
END DO

END SUBROUTINE verifica

! deposicao sem lista *****
SUBROUTINE depSemLista(tDouble,nVazios,ocup,&
ocupV,temp,nOcupDepV,nOcupDepH)
USE constantes, ONLY: N,k,txDepH,txDepV,txDifUpV,txDifDownV,txDifUpH,&
txDifDownH,tOcup
IMPLICIT NONE
INTEGER, INTENT(IN):: temp
INTEGER, INTENT(INOUT):: nVazios,nOcupDepV,nOcupDepH
LOGICAL, INTENT(INOUT):: ocup(N),ocupV(N)
DOUBLE PRECISION, INTENT(INOUT):: tDouble
INTEGER iTemp,r,i
DOUBLE PRECISION z,w

```

```

LOGICAL inteiro
!declarando funcoes
INTEGER cpc

tDouble=0
iTemp=0
DO WHILE((REAL(nVazios)/REAL(N)).GE.tOcup)
  CALL random_number(z)
  IF(z.LT.txDepV)THEN
    ! deposicao vertical @@@@

    CALL depPolVertical(ocup,ocupV,nVazios,nOcupDepV) ! writ
  ELSE IF(z.LT.(txDepV+txDepH))THEN
    ! deposicao horizontal @@@@
    CALL depPol(ocup,ocupV,nVazios,nOcupDepH)
! escrevo no arquivo cada vez que ha uma deposicao 'deitado'
    IF(iTemp.GE.100)THEN
      WRITE(1,*)tDouble/REAL(N),REAL(N-nVazios)/REAL(N),&
      REAL(nOcupDepV)/REAL(N),REAL(nOcupDepH)/REAL(N)
      iTemp=0
    ELSE
      iTemp=iTemp+1
    END IF
!
    write(1,*)'deposicao horizontal'
  ELSE IF(z.LT.(txDepV+txDepH+txDifUpV))THEN !difusao Up Vertical @@@
    CALL random_number(w)
    r=INT(w*REAL(N))+1
    IF(ocupV(r).EQV..TRUE.)THEN
      IF((ocup(cpc(r+1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(r+1,N)).EQV..
FALSE.))THEN
        ocupV(r)=.FALSE.
        ocupV(cpc(r+1,N))=.TRUE.
      END IF
    END IF
!difusao Down Vertical @@@@@@@@@@
  ELSE IF(z.LT.(txDepV+txDepH+txDifUpV+txDifDownV))THEN
    CALL random_number(w)
    r=INT(w*REAL(N))+1
    IF(ocupV(r).EQV..TRUE.)THEN
      IF((ocup(cpc(r-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(r-1,N)).EQV..

```

```

FALSE.))THEN
  ocupV(r)=.FALSE.
  ocupV(cpc(r-1,N))=.TRUE.
END IF
END IF
! difusao up horizontal @@@@@@@@@@@@
ELSE IF(z.LT.(txDepV+txDepH+txDifUpV+txDifDownV+txDifUpH))THEN
  CALL
  r=INT(w*REAL(N))+1
  inteiro=.TRUE.
  DO i=r,r+k-1
    IF(ocup(cpc(i,N)).EQV..FALSE.)THEN
      inteiro=.FALSE.
    END IF
  END DO
  IF((ocup(cpc(r+k,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(r+k,N)).EQV..&
FALSE.).AND.(inteiro.EQV..TRUE.))THEN
    ocup(r)=.FALSE.
    ocup(cpc(r+k,N))=.TRUE.
  END IF
! difusao down horizontal @@@@@@@@@@@@@@
ELSE
  CALL random_number(w)
  r=INT(w*REAL(N))+1
  inteiro=.TRUE.
  DO i=r,r+k-1
    IF(ocup(cpc(i,N)).EQV..FALSE.)THEN
      inteiro=.FALSE.
    END IF
  END DO
  IF((ocup(cpc(r-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(r-1,N)).EQV..&
FALSE.).AND.(inteiro.EQV..TRUE.))THEN
    ocup(cpc(r+k-1,N))=.FALSE.
    ocup(cpc(r-1,N))=.TRUE.
  END IF
END IF
tDouble=tDouble+1
END DO

```

```

END SUBROUTINE depSemLista

! transicao *****
! ao passar para o modo com lista, tenho que criar
! dep%arquivo, ocup, dep%l.
SUBROUTINE transicao(depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV,ocup,oc
  USE constantes, ONLY: N,k
  IMPLICIT NONE
  LOGICAL, INTENT(INOUT)::ocup(N),ocupV(N)
  TYPE(dis), INTENT(INOUT):: depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDown
  INTEGER i, j, contador
  LOGICAL disponivel,inteiro
  INTEGER cpc ! funcao cpc
! se esta disponivel para deposicao vertical (em pe), coloco na lista
! de sitios disponivel 'depV'
  i=1
  contador=1
  depV%n=0
  DO WHILE(i.LE.N)
    IF((ocup(i).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(i).EQV..FALSE.))THEN
      depV%l(contador)=i
      contador=contador+1
      depV%n=depV%n+1
      depV%arquivo(i)=.TRUE.
    END IF
    i=i+1
  END DO
! se o sitio i estiver disponivel para deposicao horizontal (deitado),
! coloco ele na lista de sitios disponiveis 'depH'
  i=1
  contador=1
  depH%n=0
  DO WHILE(i.LE.N)
    disponivel=.TRUE.
    j=i
    DO WHILE(j.LE.i+k-1)
      IF((ocup(cpc(j,N)).EQV..TRUE.).OR.(ocupV(cpc(j,N)).EQV..TRUE.))TH
        disponivel=.FALSE.

```

```

      j=i+k ! pra sair do loop
    END IF
    j=j+1
  END DO
  IF(disponivel.EQV..FALSE.)THEN
    depH%arquivo(i)=.FALSE.
  ELSE
    depH%l(contador)=i
    contador=contador+1
    depH%n=depH%n+1
    depH%arquivo(i)=.TRUE.
  END IF
  i=i+1
END DO

DO i=1,N
! se o sitio i estiver disponivel para difusao down, coloco ele na lista
! de sitios disponiveis difDown:
  IF(ocup(i).EQV..TRUE.)THEN !se temos k-mero deitado
    inteiro=.TRUE.
    DO j=i,i+k-1 ! verificando se k-mero esta inteiro
      IF(ocup(cpc(j,N)).EQV..FALSE.)THEN
        inteiro=.FALSE.
      END IF
    END DO
    IF((ocup(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(i-1,N)).EQV..&
FALSE.).AND.(inteiro.EQV..TRUE.))THEN
      difDownH%n=difDownH%n+1
      difDownH%l(difDownH%n)=i ! integra lista de difusao down
      difDownH%arquivo(i)=.TRUE.
    END IF
    ELSE IF(ocupV(i).EQV..TRUE.)THEN !se temos k-mero em pe
      IF((ocup(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(i-1,N)).EQV..&
FALSE.))THEN
        difDownV%n=difDownV%n+1
        difDownV%l(difDownV%n)=i ! integra lista de difusao down
        difDownV%arquivo(i)=.TRUE.
      END IF

```

```

      END IF
! se o sitio i estiver disponivel para difusao up, coloco ele na respectiva
! lista:
      IF(ocup(i).EQV..TRUE.)THEN !se temos k-mero deitado
        inteiro=.TRUE.
        DO j=i,i+k-1
          IF(ocup(cpc(j,N)).EQV..FALSE.)THEN
            inteiro=.FALSE.
          END IF
        END DO
        IF((ocup(cpc(i+k,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(i+k,N)).EQV..&
FALSE.).AND.(inteiro.EQV..TRUE.))THEN
          difUpH%n=difUpH%n+1
          difUpH%l(difUpH%n)=i ! integra lista de difusao up
          difUpH%arquivo(i)=.TRUE.
        END IF
        ELSE IF(ocupV(i).EQV..TRUE.)THEN !se temos k-mero em pe
          IF((ocup(cpc(i+1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocupV(cpc(i+1,N)).EQV..&
FALSE.))THEN
            difUpV%n=difUpV%n+1
            difUpV%l(difUpV%n)=i ! integra lista de difusao up
            difUpV%arquivo(i)=.TRUE.
          END IF
        END IF
      END DO

      END SUBROUTINE transicao

!
! deposicao com lista *****
! durante o modo sem listas, o numero de iteracoes ERA igual ao tempo.
! somadt(1)=somadtDepH
! somadt(2)=somadtDepV
! somadtInf(i)=boolean - TRUE se infinito
      SUBROUTINE depComLista(tDouble,temp,nVazios,iteracoes,&
depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV,ocup,ocupV,nOcupDepV,nOcupDepH)
      USE constantes, ONLY: N,k,fn,txDepH,txDepV,txDifUpV,txDifDownV,&

```

```

txDifUpH,txDifDownH
      IMPLICIT NONE
      INTEGER, INTENT(IN):: temp
      INTEGER, INTENT(INOUT):: nVazios,iteracoes,nOcupDepV,nOcupDepH
      TYPE(dis), INTENT(INOUT):: depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV
      LOGICAL, INTENT(INOUT):: ocup(N),ocupV(N)
      DOUBLE PRECISION, INTENT(INOUT):: tDouble
      INTEGER iTemp,h,r,i,iMenor
      REAL pSuc,somadt(6),somadtMenor,dt
      DOUBLE PRECISION z
      LOGICAL somadtInf(6)
! declarando funcoes
      INTEGER cpc

      iteracoes=INT(tDouble)
      iTemp=0
! inicializo os somadt(i) que nao forem infinitos
      IF(depV%n.EQ.0)THEN !evento 1 : deposicao vertical
        somadtInf(1)=.TRUE.
      ELSE
        somadtInf(1)=.FALSE.
        somadt(1)=fn*REAL(N)/(txDepV*REAL(depV%n))
      END IF
      IF(depH%n.EQ.0)THEN !evento 2: deposicao horizontal
        somadtInf(2)=.TRUE.
      ELSE
        somadtInf(2)=.FALSE.
        somadt(2)=fn*REAL(N)/(txDepH*REAL(depH%n))
      END IF
      IF(difUpV%n.EQ.0)THEN !evento 3: difusao Up Vertical
        somadtInf(3)=.TRUE.
      ELSE
        somadtInf(3)=.FALSE.
        somadt(3)=fn*REAL(N)/(txDifUpV*REAL(difUpV%n))
      END IF
      IF(difDownV%n.EQ.0)THEN !evento 4: difusao Down Vertical
        somadtInf(4)=.TRUE.
      ELSE

```



```

    somadtInf(4)=.FALSE.
    somadt(4)=fn*REAL(N)/(txDifDownV*REAL(difDownV%n))
END IF
IF(difUpH%n.EQ.0)THEN !evento 5: difusao Up Horizontal
    somadtInf(5)=.TRUE.
ELSE
    somadtInf(5)=.FALSE.
    somadt(5)=fn*REAL(N)/(txDifUpH*REAL(difUpH%n))
END IF
IF(difDownH%n.EQ.0)THEN !evento 6: difusao Down Horizontal
    somadtInf(6)=.TRUE.
ELSE
    somadtInf(6)=.FALSE.
    somadt(6)=fn*REAL(N)/(txDifDownH*REAL(difDownH%n))
END IF

! escolho a menor somadt
DO i=1,6 !por enquanto, so 6 eventos contabilizados
    IF(somadtInf(i).EQV..FALSE.)THEN          somadtMenor=somadt(i)
        EXIT
    END IF
END DO
DO i=1,6 !nao esquecer de alterar aqui tambem quando por mais eventos
    IF((somadtInf(i).EQV..FALSE.).AND.(somadt(i).LE.somadtMenor))THEN
        iMenor=i
    END IF
END DO

!      print*, 'iteracoes=', iteracoes
! prosseguir ate obter 99,99% de ocupacao da rede
DO WHILE((depV%n.GE.1).AND.(nVazios.GT.N/10000))
! atualizo a informacao sobre as somadtInf(i)
    IF(depV%n.EQ.0)THEN
        somadtInf(1)=.TRUE.
    ELSE
        IF(somadtInf(1).EQV..TRUE.)THEN !se era infinito antes...
            somadt(1)=fn*REAL(N)/(txDepV*REAL(depV%n))!...dou um valor ini
        END IF
    END IF

```

```

    somadtInf(1)=.FALSE.
END IF
IF(depH%n.EQ.0)THEN
    somadtInf(2)=.TRUE.
ELSE
    IF(somadtInf(2).EQV..TRUE.)THEN
        somadt(2)=fn*REAL(N)/(txDepH*REAL(depH%n))
    END IF
    somadtInf(2)=.FALSE.
END IF
IF(difUpV%n.EQ.0)THEN
    somadtInf(3)=.TRUE.
ELSE
    IF(somadtInf(3).EQV..TRUE.)THEN
        somadt(3)=fn*REAL(N)/(txDifUpV*REAL(difUpV%n))
    END IF
    somadtInf(3)=.FALSE.
END IF
IF(difDownV%n.EQ.0)THEN
    somadtInf(4)=.TRUE.
ELSE
    IF(somadtInf(4).EQV..TRUE.)THEN
        somadt(4)=fn*REAL(N)/(txDifDownV*REAL(difDownV%n))
    END IF
    somadtInf(4)=.FALSE.
END IF
IF(difUpH%n.EQ.0)THEN
    somadtInf(5)=.TRUE.
ELSE
    IF(somadtInf(5).EQV..TRUE.)THEN
        somadt(5)=fn*REAL(N)/(txDifUpH*REAL(difUpH%n))
    END IF
    somadtInf(5)=.FALSE.
END IF
IF(difDownH%n.EQ.0)THEN
    somadtInf(6)=.TRUE.
ELSE
    IF(somadtInf(6).EQV..TRUE.)THEN

```

```

        somadt(6)=fn*REAL(N)/(txDifDownH*REAL(difDownH%n))
    END IF
    somadtInf(6)=.FALSE.
END IF
! escolho a menor somadt
DO i=1,6 !por enquanto, so 2 eventos contabilizados
    IF(somadtInf(i).EQV..FALSE.)THEN
        somadtMenor=somadt(i)
        EXIT
    END IF
END DO
DO i=1,6 !nao esquecer de alterar aqui tambem quando por mais event
    IF((somadtInf(i).EQV..FALSE.).AND.(somadt(i).LE.somadtMenor))THE
        iMenor=i
    END IF
END DO
somadtMenor=somadt(iMenor)
! realizo evento que tem a menor soma do dt
IF(iMenor.EQ.1)THEN
    !deposicao vertical @@@@
    dt=fn*REAL(N)/(txDepV*REAL(depV%n))
    CALL random_number(z)
    h=INT(z*REAL(depV%n))+1
    r=depV%1(h)
    ocupV(r)=.TRUE.
    nVazios=nVazios-1
    nOcupDepV=nOcupDepV+1
    iteracoes=iteracoes+1
! escrevendo no arquivo a cada 'temp' deposicoes. ****!
    IF(iTemp.GE.temp)THEN
        WRITE(1,*)tDouble/REAL(N),REAL(N-nVazios)/REAL(N),&
REAL(nOcupDepV)/REAL(N),REAL(nOcupDepH)/REAL(N)
        iTemp=0
    ELSE
        iTemp=iTemp+1
    END IF
    !*****!
ELSE IF(iMenor.EQ.2)THEN
    !deposicao horizontal @@@@
    ! write(1,*)'#depH'
    dt=fn*REAL(N)/(txDepH*REAL(depH%n))
    ! write(1,*)'#->>>',N,'/(',txDepH,'*',depH%n,')=',dt/N

```

```

    CALL random_number(z)
    h=INT(z*REAL(depH%n))+1
    r=depH%1(h)
    DO i=r,r+k-1
        ocup(cpc(i,N))=.TRUE.
    END DO
    nVazios=nVazios-k
    nOcupDepH=nOcupDepH+k
    iteracoes=iteracoes+1
ELSE IF(iMenor.EQ.3)THEN
    !difusao up vertical @@@@
    dt=fn*REAL(N)/(txDifUpV*REAL(difUpV%n))
    CALL random_number(z)
    h=INT(z*REAL(difUpV%n))+1
    r=difUpV%1(h)
    ocupV(r)=.FALSE.
    ocupV(cpc(r+1,N))=.TRUE.
    iteracoes=iteracoes+1
ELSE IF(iMenor.EQ.4)THEN
    !difusao down vertical @@@@
    dt=fn*REAL(N)/(txDifDownV*REAL(difDownV%n))
    CALL random_number(z)
    h=INT(z*REAL(difDownV%n))+1
    r=difDownV%1(h)
    ocupV(r)=.FALSE.
    ocupV(cpc(r-1,N))=.TRUE.
    iteracoes=iteracoes+1
ELSE IF(iMenor.EQ.5)THEN
    !difusao up horizontal @@@@
    dt=fn*REAL(N)/(txDifUpH*REAL(difUpH%n))
    CALL random_number(z)
    h=INT(z*REAL(difUpH%n))+1
    r=difUpH%1(h)
    ocup(r)=.FALSE.
    ocup(cpc(r+k,N))=.TRUE.
    iteracoes=iteracoes+1
ELSE IF(iMenor.EQ.6)THEN
    !difusao down horizontal @@@@
    dt=fn*REAL(N)/(txDifDownH*REAL(difDownH%n))
    CALL random_number(z)
    h=INT(z*REAL(difDownH%n))+1
    r=difDownH%1(h)

```

```

      ocup(cpc(r+k-1,N))=.FALSE.
      ocup(cpc(r-1,N))=.TRUE.
      iteracoes=iteracoes+1
    END IF
    tDouble=tDouble+dt
    somadt(iMenor)=somadt(iMenor)+dt

    CALL verifica(r-k-1,r+k+1,ocup,ocupV,depH,depV,difUpH,difUpV,&
difDownH,difDownV)      END DO
  END SUBROUTINE depComLista

! no final do programa, verifico estatística de "graos", ou seja,
! regioes continuas de oligomeros em pe ou deitados
! probH(i) - probabilidade de ter i k-meros deitados juntos
! probV(i) - probabilidade de ter i k-meros em pe juntos
  SUBROUTINE histograma(ocup,ocupV)
    USE constantes, ONLY: N,k,histMax
    IMPLICIT NONE
    LOGICAL, INTENT(IN):: ocup(N),ocupV(N)
    INTEGER i,contador,totalH,totalV,histH(histMax),histV(histMax)
    REAL probH,probV,mediaH,mediaV
    PRINT*,'verificando histograma'
    DO i=1,histMax
      histH(i)=0
      histV(i)=0
    END DO
    totalH=0
    totalV=0
    i=1
    contador=1
    DO WHILE((i<=N).OR.(contador.NE.1))
      IF((ocup(i).EQV..TRUE.).AND.(ocup(i+k).EQV..TRUE.))THEN !deitado
        contador=contador+1
        i=i+k
      ELSE IF((ocup(i).EQV..TRUE.).AND.(ocup(i+k).EQV..FALSE.))THEN
        histH(contador)=histH(contador)+1
        totalH=totalH+1
        contador=1

```

```

      i=i+k
    ELSE IF((ocupV(i).EQV..TRUE.).AND.(ocupV(i+1).EQV..TRUE.))THEN !em pe
      contador=contador+1
      i=i+1
    ELSE IF((ocupV(i).EQV..TRUE.).AND.(ocupV(i+1).EQV..FALSE.))THEN
      histV(contador)=histV(contador)+1
      totalV=totalV+1
      contador=1
      i=i+1
    ELSE !vazio
      i=i+1
    END IF
  END DO
  OPEN(2,file='1d6.2.001.histH.out',STATUS='replace')
  OPEN(3,file='1d6.2.001.histV.out',STATUS='replace')
  WRITE(2,*)'# 1d6.2.f90 // N =',N,' k=',k
  WRITE(3,*)'# 1d6.2.f90 // N =',N,' k=',k
  WRITE(2,*)'#i          histH(i)'
  WRITE(3,*)'#i          histV(i)'
  DO i=1,histMax ! imprimo as probabilidades
    probH=REAL(histH(i))/REAL(totalH)
    WRITE(2,*)i,probH
    mediaH=mediaH+REAL(i)*probH
    probV=REAL(histV(i))/REAL(totalV)
    WRITE(3,*)i,probV
    mediaV=mediaV+REAL(i)*probV
  END DO
  WRITE(2,*)'#Media: ',mediaH
  WRITE(3,*)'#Media: ',mediaV
  CLOSE(2)
  CLOSE(3)
END SUBROUTINE histograma

! funcao de correlacao: qual a probabilidade de haver outro k-mero a
! uma distancia x (distancia entre os polimeros)
  SUBROUTINE fCorrelacao(ocup,ocupV)
    USE constantes, ONLY: N,k
    IMPLICIT NONE

```

```

LOGICAL, INTENT(IN):: ocup(N),ocupV(N)
INTEGER i,j,h,contadorH,contadorV,MAX
PARAMETER(MAX=50)
INTEGER histCorH(MAX),histCorV(MAX)
INTEGER cpc !funcao
PRINT*, 'Verificando funcao de correlacao.'
DO i=1,MAX
    histCorH(i)=0
    histCorV(i)=0
END DO

DO i=1,N
! a "origem" precisa ser o primeiro mero de um k-mero
    IF((ocup(cpc(i-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocup(i).EQV..TRUE.))THEN
        DO j=i+1,i+MAX
            IF((ocup(cpc(j-1,N)).EQV..FALSE.).AND.(ocup(j).EQV..TRUE.))THE
                histCorH(j-i)=histCorH(j-i)+1
                contadorH=contadorH+1
            END IF
        END DO
    ELSE IF(ocupV(i).EQV..TRUE.)THEN
        DO j=i+1,i+MAX
            histCorV(j-i)=histCorV(j-i)+1
            contadorV=contadorV+1
        END DO
    END IF
END DO

OPEN(10,file='1d6.2.001.corH.out',STATUS='replace')
WRITE(10,*)'# i', ' histCorH(i)'
OPEN(11,file='1d6.2.001.corV.out',STATUS='replace')
WRITE(11,*)'# i', ' histCorV(i)'
DO i=1,MAX
    WRITE(10,*)i,REAL(histCorH(i))/REAL(contadorH)
    WRITE(11,*)i,REAL(histCorV(i))/REAL(contadorV)
END DO
CLOSE(10)
CLOSE(11)

```

```

END SUBROUTINE fCorrelacao

END MODULE funcoes

! *****

! temp - temporizador
! tOcup- taxa de ocupacao da rede
! pDep - parametro que indica a proporcao entre tentativas de
! deposicao e difusao (difusao rapida ou lenta)
PROGRAM montagem1D
    USE constantes, ONLY: N,k,fn,txDepH,txDepV,tOcup
    USE funcoes, ONLY: inicializar,depSemLista,transicao,verifica,depComLista,&
    histograma,fCorrelacao
    USE variaveis
    IMPLICIT NONE
    INTEGER i,j,h,r,nVazios,iteracoes,nOcupDepH,nOcupDepV
    INTEGER contador,temp,iTemp
    PARAMETER(temp=10)
    LOGICAL ocup(N),ocupV(N),disponivel,inteiro
    TYPE(dis) depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV
    REAL t,pSuc,z,tProc1,tProc2,tProc
    DOUBLE PRECISION tDouble
    INTEGER cpc
    REAL tProc3,tProc4,tProc5
    integer c

    INTEGER Count(1)
    CALL System_Clock(Count(1))
    CALL Random_Seed(Put=Count)

    CALL CPU_TIME(tProc1)
    CALL inicializar(depH,depV,difDownH,difDownV,difUpH,difUpV,ocup,ocupV,& nVazios,t
    CALL cpu_time(tProc3)
    OPEN(1,file='1d6.2.001.out',STATUS='replace')
    tProc=tProc3-tProc1
    PRINT*, '# Tempo de inicializacao:',tProc,'(s)'

```



```

WRITE(1,*)'# 1d6.2.f90 // N =',N,' k=',k
WRITE(1,*)'#txDepH=',txDepH,' txDepV=',txDepV,' tOcup=',tOcup
WRITE(1,*)'#fn=',fn
WRITE(1,*)'# t, total, nOcupDepV, nOcupDepH'
WRITE(1,*)t,REAL(N-nVazios)/REAL(N),nOcupDepV,nOcupDepH
CALL depSemLista(tDouble,nVazios,ocup,ocupV,temp,nOcupDepV,nOcupDepH)
WRITE(1,*)'#Passando para modo com listas.'
CALL CPU_TIME(tProc4)
PRINT*,'Passando para modo com listas apos ',tProc4-tProc1,' segundos.'
CALL verifica(1,N,ocup,ocupV,depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV)
CALL transicao(depH,depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV,ocup,ocupV)

CALL depComLista(tDouble,temp,nVazios,iteracoes,depH,&
depV,difUpH,difUpV,difDownH,difDownV,ocup,ocupV,nOcupDepV,nOcupDepH)

CALL histograma(ocup,ocupV)
CALL fCorrelacao(ocup,ocupV)

WRITE(1,*)'#Fim do programa depois de',iteracoes,' iteracoes.'
! WRITE(1,*)t,REAL(nVazios)/REAL(N)
CALL CPU_TIME(tProc2)
tProc=tProc2-tProc1
WRITE(1,*)'# Tempo de processamento:',tProc,'(s)'
PRINT*,'# Tempo de processamento:',tProc,'(s), apos', iteracoes,&
'iteracoes.'
END PROGRAM montagem1D

```

O programa 1d6.2.f90 utiliza os programas cpc.f90 e busca.f90, cujo código está logo abaixo.

```

! busca em vetor(h) a posicao h que fornece o valor r, sendo
! que os valores crescem monotonicamente.
! Se o valor r nao existe, retorna a posicao com
! o valor superior mais proximo de r (para insercao ordenada).
SUBROUTINE busca(r,n,vetor,h)
  IMPLICIT NONE
  INTEGER, INTENT(IN)::r,n

```

```

  INTEGER, INTENT(IN)::vetor(n)
  INTEGER, INTENT(OUT)::h
  INTEGER h1,h2,temp,incr,dep_n
  LOGICAL cercado
! comeca a biseccao aqui
  h1=1
  h2=n
  IF(vetor(1).EQ.r)THEN
    h=1
  ELSE IF(vetor(n).EQ.r)THEN
    h=n
  ELSE IF(r.GT.vetor(n))THEN
    h=n+1
  ELSE IF(r.LT.vetor(1))THEN
    h=1
  ELSE
! valor > 1 so pra entrar no loop abaixo
    incr=2
    DO WHILE(((vetor(h2).NE.r).OR.(vetor(h1).NE.r)).AND.(incr.GE.1))
      incr=INT((h2-h1)/2)
      temp=h1+incr
      IF(vetor(temp).GE.r)THEN
        h2=temp
      ELSE
        h1=temp
      END IF
    END DO
    IF (vetor(h1).EQ.r)THEN
      h=h1
    ELSE IF(vetor(h2).EQ.r)THEN
      h=h2
    ELSE
      IF(vetor(h2).GT.r)THEN
        h=h2
      ELSE
        h=h2+1
      END IF
    END IF
  END IF

```

```

END IF

IF(h.LT.1)THEN
  print*, 'h < 1!!!!', h
  h=1
END IF

END SUBROUTINE busca

```

Figura A.1: Adsorção sequencial aleatória simples.

Figura A.2: Adsorção seqüencial aleatória com difusão.

Figura A.3: Incremento do tempo. As barras significam os dt s para os eventos de deposição, difusão para a direita e difusão para a esquerda.

Figura A.4: Simulação com listas.

Referências Bibliográficas

- [1] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko. "Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape", *Nature*, **413**:619(2001)
- [2] H. Egelhaaf, J. Haiber, D. Oelkrug. "Electronic spectra of self-organized oligothiophene with 'standing' and 'lying' molecular units.", *Thin Solid Films*, **284**:267(1996)
- [3] W. Andreoni, A. Curioni, H. Grönbeck. "Density functional theory approach to thiols and disulfides on gold: Au(111) surface and clusters", *International Journal of Quantum Chemistry*, **80**:598(2000)
- [4] R. Yamada, H. Wano, K. Uosaki. "Effect of temperature on structure of the self-assembled monolayer of decanethiol on Au(111) surface", *Langmuir*, **16**:5523(2000)
- [5] J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, M. Hara. "High-resolution STM and XPS studies of thiophene self-assembled monolayers on Au(111)", *Journal of Physical Chemistry B*, **106**:7139(2002)
- [6] A. Kumar, H. Biebuyck, G. Whitesides. "Patterning self-assembled monolayers: applications in materials science", *Langmuir*, **10**:1498(1994)
- [7] M. Tischler. "Advances in metalorganic vapor-phase epitaxy", *IBM Journal of Research and Development*, **34**:828(1990)
- [8] C. Whelan, M. Smyth, C. Barnes, N. Brown, C. Anderson. "An XPS study of heterocyclic thiol self-assembly on Au(111)", *Applied Surface Science*, **134**:144(1998)
- [9] G. Lopinski, D. Wayner, R. Wolkow. "Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon", *Nature*, **406**:48(2000)

- [10] J. W. Evans. "Random and cooperative sequential adsorption", *Reviews of Modern Physics*, **65**:1281(1993)
- [11] C. Cucinotta, A. Ruini, M. J. Caldas, E. Molinari. "Ab initio study of chemisorption reactions for carboxylic acids on hydrogenated silicon surfaces", *Journal of Physical Chemistry B*, **108**:17278 (2004)
- [12] D. Everett. "Definitions, terminology, and symbols in colloid and surface chemistry", *Pure Applied Chemistry*, **31**:579(1972)
- [13] S. Zhang. "Fabrication of novel materials through molecular self-assembly", *Nature*, **21**:1171(2003)
- [14] S. Winkler, S. Szela, P. Avtges, R. Valluzzi, D. Kirschner and D. Kaplan. "Designing recombinant spider silk proteins to control assembly", *International Journal of Biological Macromolecules*, **24**:265(1999)
- [15] A. Ulman. "Formation and structure of self-assembled monolayers", *Chemical Review*, **96**:1533(1996)
- [16] Yoshinobu Akinaga, Takahito Nakajima, Kimihiko Hirao. "A density functional study on the adsorption of methanethiolate on the (111) surfaces of noble metals", *Journal of Chemical Physics*, **114**:8555(2001)
- [17] A. Fave, S. Quoizola, J. Kraiem, A. Kaminski, M. Lemiti, A. Laugier. "Comparative study of LPE and VPE silicon thin film on porous sacrificial layer", *Thin Solid Films*, **451-452**:308(2004)
- [18] Y. Tairov, V. Tsvetkov. "General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes", *Journal of Crystal Growth*, **52**:146(1981)
- [19] H. Sakaguchi, H. Matsumura, H. Gong. "Electrochemical epitaxial polymerization of single-molecular wires", *Nature Materials*, **3**:551(2004)
- [20] C. Zhou, M. Deshpande, M. Reed, L. Jones, J. Tour. "Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures", *Applied Physics Letters*, **71**:611(1997)
- [21] M. Reed, J. Chen, A. Rawlett, D. Price, J. Tour. "Molecular random access memory cell", *Applied Physics Letters*, **78**:3735(2001)

- [22] Paul L. DeVries, "A first course in computational physics", *John Wiley & Sons* (1994)
- [23] T. Tomé, M. J. Oliveira, "Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade", *Editora da Universidade de São Paulo* (2001)
- [24] Wagner J. C. Haghighat A., Petrovic B. G., "Monte Carlo transport calculations and analysis for reactor pressure vessel neutron fluence", *Nuclear Technology*, **114**:373 (1996)
- [25] Paris M. W., Pandharipande V. R., "Quantum Monte Carlo calculations of six-quark states", *Physical Review C*, **62**:015201 (2000)
- [26] Fraass B. A., Smathers J., Deye J., "Summary and recommendations of a National Cancer Institute workshop of Monte Carlo dose calculation algorithms for megavoltage external beam radiation therapy", *Medical Physics*, **30**:3206 (2003)
- [27] Kaupuzs J., Mahnel R., "A stochastic multi-cluster mode of freeway traffic", *European Physical Journal B*, **14**:793 (2000)
- [28] Mirek Giersz, "Monte Carlo simulations of star clusters - I. First results", *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **298**:1239 (1998)
- [29] Louis O. Scott, "Option pricing when the variance changes randomly: theory, estimation and an application", *The Journal of Financial and Quantitative Analysis*, **22**:419 (1987)
- [30] K. Binder, "Monte Carlo Methods in Statistical Physics", *Springer-Verlag* (1979)
- [31] Harvey Gold & Jan Tobochnik, "An introduction to computer simulated methods", *Addison Wesley*, 2 ed. (1994)
- [32] George L. Trigg, "Encyclopedia of Applied Physics", *VHC Publishers*, Vol. 10, pg. 568 (1994)
- [33] P. J. Flory. "Intramolecular reaction between neighboring substituents of vinyl polymers", *Journal of American Chemistry Society*, **61**:1518(1939)
- [34] E. R. Cohen, H. Reiss. "Kinetics of reactant isolation. One-dimensional problems", *The Journal of Chemical Physics*, **38**:680(1963)

- [35] J. Gonzalez, P. Hemmer, J. Hoye. "Cooperative effects in random sequential polymer reactions.", *Chemical Physics*, **3**:228(1974).
- [36] B. Bonnier, D. Boyer, P. Viot. "Pair correlation function in random sequential adsorption processes.", *Journal of Physics A*, **27**:3671(1994).
- [37] M. C. Bartelt, V. Privman. "Kinetics of irreversible adsorption of mixtures of pointlike and fixed-size particles: exact results", *Physical Review A*, **44**:R2227(1991)
- [38] B. Bonnier. "Kinetics of random sequential adsorption of mixtures", *Europhysics Letters*, **18**:297(1992)
- [39] A. Cadilhe, M. Glasser. "Exact solutions of low-dimensional reaction-diffusion systems", *International Journal of Modern Physics B*, **11**:109(1997).
- [40] M. J. Oliveira. "Diffusion-limited annihilation and the reunion of bounded walkers", *Brazilian Journal of Physics*, **30**:128(2000).
- [41] R. Stinchcombe, M. Grynberg, M. Barma. "Diffusive dynamics of deposition-evaporation systems, jamming, and broken symmetries in related quantum-spin models", *Physical Review E*, **47**:4018(1993).
- [42] M. Grynberg, T. Newman, R. Stinchcombe. "Exact solutions for stochastic adsorption-desorption models and catalytic surface processes", *Physical Review E*, **50**:4018(1994).
- [43] J. R. G. Mendonça, M. J. Oliveira. "Stationary coverage of a stochastic adsorption-desorption process with diffusional relaxation", *Journal of Statistical Physics*, **92**:651(1998).
- [44] P. Krapivsky, E. Ben-Naim. "Collective properties of adsorption-desorption processes", *Journal of Chemical Physics*, **100**:6778(1994).
- [45] M. J. Oliveira, A. Petri. "Granular compaction, random sequential adsorption and diffusional relaxation", *Journal of Physics A*, **31**:L425(1998).
- [46] M. J. Oliveira, A. Petri. "Glassy behaviour in short-range lattice models without quenched disorder", *Journal of Physics A*, **31**:L425(1998).

- [47] M. J. Oliveira, A. Petri, T. Tomé. "Glassy states in lattice models with many coexisting crystalline phases", *Journal of Physics A*, **31**:L425(1998).
- [48] R. Ziff. "Traces of the arrival history in the jammed state of random sequential adsorption", *Journal of Physics A*, **27**:L657(1994).
- [49] T. Matsuura, M. Nakagima, Y. Shimoyama. "Growth of self-assembled monolayer on thiophene on gold surface: an infrared spectroscopic study", *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**:6945(2001).
- [50] J. Talbot, G. Tarjus, P. Tassel, P. Viot. "From car parking to protein adsorption: an overview of sequential adsorption processes", *Colloids and Surfaces A*, **165**:287(2000)
- [51] S. H. Cheon, J. W. Lee. "Coverage dynamics for random sequential adsorption of a (2,4)-mer-mixture in a one dimensional lattice", *Journal of Korean Physics*, **38**:782(2001)
- [52] P. Tassel, P. Viot, G. Tarjus, J. Ramsden, J. Talbot. "Enhanced saturation coverages in adsorption-desorption processes", *Journal of Chemical Physics*, **112**:34(2000).
- [53] J. J. Ramsden. "Review of new experimental techniques for investigating random sequential adsorption", *Journal of Statistical Physics*, **73**:853(1993)
- [54] J. J. Ramsden. "Concentration scaling of protein deposition kinetics", *Physical Review Letters*, **71**:295 (1991)
- [55] J. J. Ramsden, G. I. Bachmanova, A. I. Archakov. "Kinetic evidence for protein clustering at a surface", *Physical Review E*, **50**:5072 (1994)
- [56] K. Kang, P. Meakin, J. H. Oh, S. Redner. "Universal behaviour of N-body decay processes", *Journal of Physics A*, **17**:L665(1984).
- [57] V. Privman, C. Doering, H. Frisch. "Crossover from rate-equation to diffusion-controlled kinetics in two-particle coagulation", *Physical Review E*, **48**:846(1993).
- [58] H. Callen. "Thermodynamics and an introduction to thermostatistics", 2nd. edition, *John Wiley & Sons*, pg. 212(1985).

- [59] R. Yamada, H. Sakai, K. Uosaki. "Solvent effect on the structure of the self-assembled monolayer of alkanethiol", *Chemistry Letters*, 667(1999)
- [60] L. Wan, H. Noda, Y. Hara, M. Osama. "Effect of solution pH on the structure of a 4-mercaptopyridine monolayer self-assembled on Au(111)", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489:68(2000)
- [61] G. Tarjus, P. Viot. "Statistical mechanical description of the parking lot model for vibrated granular materials", *Physical Review E*, 69:011307(2004).
- [62] R. Stinchcombe. "Stochastic non-equilibrium systems", *Advances in Physics*, 50:431(2001).
- [63] C. Fan, F. Wu. "Ising model with second-neighbor interaction. I. Some exact results and an approximate solution", *Physical Review*, 179:560(1969).
- [64] C. Garrod. *Statistical Mechanics and Thermodynamics*, pg. 61 (1995).
- [65] A. Kolan, E. Nowak, A. Tkachenko. "Glassy behavior of the parking lot model", *Physical Review E*, 59:3094(1999).
- [66] N. Guisinger, R. Basu, M. Greene, A. Baluch, M. Hersam. "Observed suppression of room temperature negative differential resistance in organic monolayers on Si(100)", *Nanotechnology*, 15:S452(2004).
- [67] P. Danwanichaku, E. Glandt. "Percolation and jamming in structures built through sequential deposition of particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 283:41(2005).
- [68] C. Arends. "General solutions to the problem of the effect of neighboring groups in polymer reaction", *The Journal of Chemical Physics*, 38:322(1963).
- [69] J. Sales, G. Zgrablich. "Thermal desorption of interacting molecules from heterogeneous surfaces; application to CO desorption from MgO", *Surface Science*, 187:1(1987).
- [70] J. Peri, R. Hannan. "Surface hydroxyl groups on γ -alumina", *Journal of Physical Chemistry*, 64:1526(1960).

- [71] J. Riccardo, M. Chade, V. Pereyra, G. Zgrablich. "Adsorption and surface diffusion on generalized heterogeneous surfaces", *Langmuir*, 8:1518(1992).
- [72] C. Fusco, P. Gallo, A. Petri, M. Rovere. "Random sequential adsorption and diffusion of dimers and k-mers on a square lattice", *Journal of Chemical Physics*, 114:7563(2001).