



---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# **Efeitos Rotacionais no Atrito Não Linear de um Dímero Deslizando sobre um Substrato Periódico Unidimensional \***

**Italo Gabriel Neide**

Tese de doutorado realizada sob a orientação dos Profs. Sebastián Gonçalves e Sílvio Renato Dahmen, e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento dos requisitos parciais para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

2011

---

\*Trabalho financiado pela Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pelo Consortium of the Americas for Interdisciplinary Science (CAIS).

---

---

# Agradecimentos

---

Aos Profs. Sebastián Gonçalves e Sílvio Renato Dahmen pela orientação, discussões e principalmente na ajuda da construção de meu caráter científico.

Ao Prof. V. M. Kenkre pela colaboração e a contribuição neste trabalho. Sou muito grato pelo meu amadurecimento como físico, pelas motivações, e em especial as conversas e partidas de xadrez infindáveis que foram travadas durante minha presença em Albuquerque, USA.

Às agência de fomento CNPq e CAIS pela concessão de bolsa de doutorado e doutorado sanduíche no exterior, respectivamente.

Aos amigos pelas discussões físicas ou de qualquer outra natureza.

À minha família pelo apoio, principalmente ao meu padrasto Nilson João Debortoli, meu tio João Carlos Radaelli e minha mãe Rosemeri Radaelli, a quem sou eternamente grato pela motivação, esperança depositada e fé cega.

---

*“I went to the woods because I wished to live deliberately, to front only the essential facts of life, and see if I could not learn what it had to teach, and not, when I came to die, discover that I had not lived. I did not wish to live what was not life, living is so dear; nor did I wish to practise resignation, unless it was quite necessary. I wanted to live deep and suck out all the marrow of life, to live so sturdily and Spartan-like as to put to rout all that was not life, to cut a broad swath and shave close, to drive life into a corner, and reduce it to its lowest terms, and, if it proved to be mean, why then to get the whole and genuine meanness of it, and publish its meanness to the world; or if it were sublime, to know it by experience, and be able to give a true account of it in my next excursion.”*

Henry David Thoreau, Walden.

---

---

## Resumo

---

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos não lineares que resultam na dinâmica de um dímero rígido e amortecido, provido de rotação deslizando sobre um substrato periódico unidimensional. Simulações numéricas são realizadas para dinâmicas com amortecimento nos graus de liberdade translacional e rotacional, para lançamentos do dímero com velocidades translacionais finitas (estado transiente); com o dímero sujeito a uma força externa aplicada na coordenada do centro de massa e com temperaturas finitas (estado estacionário).

As equações de movimento descritas em coordenadas de centro de massa e rotacional são caracterizadas por um acoplamento roto-translacional, este que é ativado em regimes distintos durante o deslizamento do dímero, resultando em transferências de energia entre suas coordenadas. A motivação deste estudo é tentar compreender os efeitos rotacionais emergentes na dinâmica do menor objeto possível que seja capaz de rotar, de forma a possibilitar simples contribuições para o entendimento da origem do atrito em escalas nanométricas.

No estado de transiente foi possível obter soluções analíticas para os diferentes regimes da velocidade do centro de massa do dímero, bem como uma compreensão extensiva de sua dinâmica, realizada através de um estudo sobre o comportamento geral de sua inclinação angular e com comparações instrutivas com trabalhos anteriores realizados com um dímero vibrante. No estado estacionário foi possível determinar o comportamento no limiar de deslizamento (atrito estático) através do seu estudo como função da inclinação angular inicial. Três diferentes dinâmicas surgem neste estado, uma relacionada com um adátomo, outra com caráter pendular, e a última em que o dímero é capaz de deslizar realizando rotações completas. Nas três dinâmicas surgem efeitos não lineares, sendo que nas duas últimas acontece devido ao acoplamento roto-translacional, em que a natureza das dinâmicas são qualitativamente compreendidas através de uma análise do potencial efetivo como função da inclinação angular. Argumentos e considerações concisas são desenvolvidas com o âmbito de se formular simples expressões aproximadas que predizem com eficácia alguns dos limites que foram previstos. Também foi estudado o efeito da inclusão de temperaturas finitas no sistema, resultando numa atenuação no efeito não linear.

---

---

# Abstract

---

The aim of this work is to study the effects of rotation of the non linear friction of a damped dimer sliding on a 1D periodic substrate. Numerical simulations are performed with: a damping in the translational and rotational coordinate, throwing the dimer with a finite initial translational velocity (transient state); with the dimer subjected to an external force applied in the center of mass coordinate and with finite temperatures (steady state).

The equations of motion in terms of center of mass and rotational coordinate show a roto-translational coupling, whose is activated for distinct regimes while the dimer is sliding, resulting in an energy transfer between the coordinates. The motivation of this work is to understand the rotational effects that emerges from the dynamics of the smallest object that can rotate, in order to achieve simple contributions to the understanding of the friction origin in nanometric scale.

The first system was the transient state, and we were able to obtain analytical solutions of the center of mass velocity while the dimer is sliding in the three distinct regimes that arise. As well as an extensive comprehension of this dynamics, performed by studying the whole behavior of the angular inclination and instructive comparisons with the vibrating dimer. In the steady state system, an analysis of the behavior of the dimer at the threshold sliding (static friction) as function of the angular inclination allowed a complete understanding of the threshold effects. Three distinct dynamics arise from this state, one related to the adatom, another with a pendulous nature, and the last with the dimer performing complete rotations while is sliding. Non linear effects arise from the thee dynamics, for the two former cases the effects arise from roto-translational coupling, which are qualitatively understood by analysing the effective potential as function of the angular inclinations. Reasonable and proper arguments are developed aiming to construct simple and approximated expressions that predict with good efficiency some of the limit parameters values, that describes the transitions between different dynamics. Also, numerical simulations performed with finite temperature shows an attenuation in the non linear effects.

---

# Conteúdo

<b>Lista de Figuras</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>13</b>
1.1 Transporte de matéria sobre superfície e atrito: fenômenos não lineares . . . . .	13
1.1.1 Objetivo . . . . .	15
1.2 Estrutura . . . . .	15
1.3 Atrito Macroscópico . . . . .	15
<b>2 Atrito Microscópico: Técnicas Experimentais</b>	<b>20</b>
2.1 Introdução . . . . .	20
2.2 Aparelho de Força de Superfície . . . . .	20
2.3 Microscópio de Força Atômica e de Força de Atrito . . . . .	23
2.4 Microbalança de Cristal de Quartzo . . . . .	23
<b>3 Pesquisas Teóricas</b>	<b>30</b>
3.1 Origem Eletrônica do Atrito . . . . .	30
3.2 Origem Fonônica do Atrito . . . . .	31
3.3 Congelando o Substrato . . . . .	32
3.4 Modelo de Tomlinson . . . . .	34
3.5 Modelo de Frenkel-Kontorova . . . . .	36
3.6 Modelo de Lennard-Jones . . . . .	37
3.7 Dímero e Atrito . . . . .	42
3.8 Dinâmica Molecular . . . . .	50
3.8.1 Velocity Verlet . . . . .	50
3.8.2 Leap Frog . . . . .	51
3.9 Dinâmica de Langevin . . . . .	52
<b>4 Modelo de Difusão de um Adátomo num Potencial Periódico</b>	<b>55</b>
4.1 Introdução . . . . .	55
4.2 Movimento sem Flutuações Térmicas . . . . .	56
4.2.1 Dinâmica sem Força Externa . . . . .	56
4.2.2 Dinâmica com Força Externa . . . . .	57
4.3 Mobilidade com Temperaturas Finitas . . . . .	64
4.3.1 Mapeamento para a Equação de Fokker-Planck . . . . .	64
4.3.2 Amortecimento Arbitrário . . . . .	65
4.4 Difusão Térmica Pura . . . . .	66
<b>5 Modelo e Metodologia Utilizada</b>	<b>69</b>
5.1 Descrição do Modelo . . . . .	69
5.2 Metodologia . . . . .	71

---

<b>6</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>73</b>
6.1	Introdução . . . . .	73
6.2	Estado Transiente . . . . .	73
6.2.1	Velocidade de Transiente do Dímero . . . . .	73
6.2.2	Ângulos Canalizados e Estacionários . . . . .	75
6.2.3	Tempo Transcorrido Antes da Dissipação . . . . .	77
6.2.4	Soluções Para Velocidade . . . . .	77
6.2.5	Comparação com o Modelo Vibracional . . . . .	80
6.2.6	Solução Geral para Velocidade . . . . .	83
6.3	Estado Estacionário . . . . .	84
6.3.1	Condições de Deslizamento . . . . .	84
6.3.2	Evolução Temporal e Potências Características . . . . .	86
6.3.3	Compreendendo as Dinâmicas . . . . .	94
6.3.4	Temperaturas Finitas . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>98</b>
7.1	Estado Transiente . . . . .	98
7.2	Estado Estacionário . . . . .	99
	<b>Apêndice A – Integrais Elípticas Jacobianas</b>	<b>102</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>105</b>

---

## Lista de Figuras

1.1	Transporte de uma estátua de Ti, encontrado em uma tumba em Saqqar no ano de 1880 a.C. [13]. . . . .	16
1.2	Traços feitos por Leonardo da Vinci em <i>Codex Atlanticus e Codex Arundel</i> , demonstrando suas montagens experimentais para determinar: (a) a força de atrito entre um plano horizontal e outro vertical, (b) o efeito da área de contato, (c) a força de atrito mediante o uso da polia e (d) o torque de atrito [14, 15]. . .	17
1.3	Modelo de C. A. Coulomb mostrando o encaixe perfeito entre superfícies [14, 15].	18
1.4	Modelo atualmente aceito para representar o contato entre dois corpos, proposto por Bowden e Tabor [19]. . . . .	18
2.1	Abrangência das três técnicas experimentais mais usadas na tribologia, Aparelho de Força de Superfície (SFA), Microscópio de Força de Atrito (AFM) e Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM). . . . .	21
2.2	Descrição do Aparelho de Força de Superfície (AFS) medindo a força normal $\mathbf{F}$ , e de atrito, $\mathbf{f}$ , entre duas superfícies polidas de área $\mathbf{A}$ , separadas por uma fina camada de líquido de espessura $\mathbf{D}$ . Mediante técnicas espectroscópicas é possível medir com precisão a variação da espessura em tempo real. Em geral a área de contato é de $300 \mu\text{m}^2$ a $5\text{mm}^2$ e $\mathbf{D}$ pode variar entre uma molécula ( $\mathbf{D} = \sigma - 4\text{\AA}$ ) até $100 \text{\AA}$ [22, 23]. . . . .	21
2.3	Diferentes tipos de estruturas que pode assumir o filme que lubrifica um corpo: (a) sólido, (b) amorfo, (c) líquido e (d) super-cinético [14]. . . . .	22
2.4	No movimento adere-desliza o lubrificante sofre uma transição de fase, alterna seu estado de sólido para o líquido [14]. . . . .	22
2.5	Funcionamento do Microscópio de Força Atômica. Conforme a ponta de prova desliza, ela sofre flexões devido às irregularidades da superfície. Através dos ângulos que um feixe de laser incidindo sobre o topo da ponta de prova assume após sua reflexão é possível analisar estas flexões [24]. . . . .	23
2.6	Nesta figura podem ser observados o caráter do movimento adere-desliza, a histerese e a não linearidade entre o atrito e a carga. O gráfico representa a força lateral na direção do mapeamento em função da posição do mapeamento. A agulha de prova vai e volta na mesma direção com a mesma carga aplicada [25]. . . . .	24
2.7	Esquema da MCQ (a) visão frontal e (b) visão lateral. As regiões sombreadas representam eletrodos metálicos depositados sobre a superfície do cristal. (c) oscilação do cristal que pode ocasionar deslizamentos mensuráveis de filmes finos (adsorvatos) [26, 27]. . . . .	24
2.8	Alguns resultados obtidos por Krim <i>et al.</i> [29] com a microbalança de quartzo.	26
2.9	Efeito da ação de impurezas sobre o tempo de deslizamento nas medidas realizadas com a MCQ. Os quadrados representam as amostras contaminadas e os asteriscos as amostras limpas. Na Figura (a) o adsorvato é $N$ e na Figura (b) é $Kr$ [27]. . . . .	27



2.10	Tempo de deslizamento (gráfico superior) e atrito por unidade de área (gráfico inferior) vs. a cobertura para três diferentes superfícies de Ag(111) (1 monocamada = $5.970 \text{ átomos/nm}^2$ ). O atrito por unidade de área para a bicamada de adátomos é de $15.1 \pm 0.5 \text{ N/m}^2$ , que é aproximadamente 25% maior que o atrito para uma monocamada $11.9 \pm 0.4 \text{ N/m}^2$ [30]. . . . .	27
2.11	Tempo de deslizamento e o atrito por unidade de área vs. $T/T_c$ [31]. . . . .	28
2.12	Coefficiente de atrito em função da temperatura, variação da temperatura através do ponto crítico de supercondução. Quadrados representam uma separação $d = 0.5 \text{ nm}$ entre a agulha e o substrato, estes comparados com a curva analítica obtida pela Teoria de BCS. Os círculos representam medidas com uma separação de vários micrometros entre a agulha e o substrato [36]. . . . .	29
3.1	Esboço do modelo da difusão de um monômero (adátomo) em um potencial periódico considerado nesta seção. . . . .	32
3.2	Esboço do modelo de Tomlinson para atrito atômico. . . . .	34
3.3	Força lateral como função da posição da agulha: (a), (b) e (c) foram obtidas experimentalmente com MFA (para $\text{NaCl}$ ), enquanto que (d), (e) e (f) são simulações do modelo de Tomlinson. A força normal aplicada nos experimentos é $F_n = 4.7 \text{ nN}$ (a), $F_n = 3.3$ (b) e $F_n = -0.47$ (c), para a corrugosidade efetiva no modelo de Tomlinson foi $\tilde{U}_0 = 5$ (d), $\tilde{U}_0 = 3$ (e) e $\tilde{U}_0 = 1$ (f). A transição do movimento adere-desliza para o de deslizamento acontece com a diminuição da carga normal nos experimentos e com a diminuição de $\tilde{U}_0$ nas simulações [52].	35
3.4	Dependencia da força de atrito com a rotação do ângulo $\theta$ no floco de grafite. Resultados de simulações de Fusco <i>et. al</i> [54] estão plotados em (a). A força de atrito tem máximos para ângulos em $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 60^\circ$ . Em (b) resultados de um trabalho experimental para o mesmo sistema [55]. Super atrito acontece quando o floco e o substrato estão comensurados: parâmetro de rede iguais. . .	36
3.5	Esboço do modelo Frenkel-Kontorova. . . . .	37
3.6	Curva característica de força versus velocidade. Linhas sólidas (pontilhadas) representam soluções estáveis (instáveis). O gráfico menor representa soluções analíticas encontradas. As setas indicam picos de ressonância [65]. . . . .	38
3.7	(a) Resultados da simulação (triângulos) realizada por Cieplak <i>et al.</i> [40]. A curva contínua representa o resultado experimental obtido por Krim <i>et al.</i> . Os dados foram todos divididos por $1000t_0$ (tempo característico) a fim de ajustar a curva experimental. (b) Relação entre $v$ e $F$ para diferentes comensurações do sistema ( $\sigma = 1.12r_0$ , $t_0 = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ ). Na figura, os círculos cheios representam o sistema no estado líquido e os círculos abertos o estado sólido; quadrados cheios para estados de alta corrugação, e quadrados vazios para estados de baixa corrugação. . . . .	40
3.8	Tempo de deslizamento (em segundos) contra a cobertura do substrato (em unidade do número de partículas por área), como obtido por Tommasone <i>et al.</i> [67] utilizando o (a) método de relaxação da velocidade e (b) o método de autocorrelação de velocidades. As linhas em ambos gráficos são resultados experimentais obtido por Krim <i>et al.</i> . . . . .	41
3.9	Resultado obtido por Torres <i>et al.</i> em que pode-se observar que o coeficiente de atrito fonônico depende com uma função não-trivial frente a diferentes comensurações [69]. . . . .	42

3.10	Simulações numéricas da equação de movimento do dímero para um potencial de interação harmônico (a)-(b), e LJ (c)-(d). O movimento da posição do <i>CM</i> (superior) e da coordenada interna (inferior) estão representados no eixo vertical. Parâmetros utilizados são $U_0 = 0.6$ , $K = 0.05$ e $v_0 = 1.12$ para o potencial harmônico. Os parâmetros para o potencial de LJ foram escolhidos de acordo com Eq. 3.35: $\sigma \simeq 5.598$ e $\varepsilon \simeq 0.0274$ [71]. . . . .	44
3.11	Comparação entre a solução analítica (linha contínua sem oscilações) encontrada e simulações numéricas (linha pontilhada, $K = 10$ , e linha contínua com oscilações, $K = 0.02$ ) em relação a evolução temporal da velocidade do <i>CM</i> . Amortecimento aplicado apenas na coordenada interna, mostrando acoplamento entre as duas coordenadas [72]. . . . .	45
3.12	Determinação de $\alpha$ . . . . .	46
3.13	Determinação da variação de $\eta$ frente a comensuração $a/b$ . . . . .	46
3.14	Comparação entre as curvas características entre um monômero e um dímero. (a) $T = 0$ , (b) $T \neq 0$ [73]. . . . .	46
3.15	Movimento interno e do <i>CM</i> do dímero para $l = a$ , com condição inicial $x_2 - x_1 = 1.27a$ , para diferentes valores de força externa. $x_r$ é mostrado em (a) e (c), enquanto que o desvio de $x_{CM} - x_0$ de $\langle v_{CM} \rangle t$ é plotado em (b) e (d). A saturação do aumento de $x_r$ em (c) é devido ao fato de que $v_{CM}$ não é constante, mas ela decai durante o movimento, como pode ser observado em (d) [73]. . . . .	47
3.16	Relação de velocidade e força, obtida por simulações numéricas para diferentes valores de $a/b$ ( $a =$ comprimento de equilíbrio do dímero, $b =$ comprimento de onda do substrato) [74]. . . . .	48
3.17	Histerese e bi-estabilidade obtidas com força externa indo e vindo na vizinha em que valores de $\omega_n \approx \omega_a$ [74]. . . . .	49
3.18	Comparações entre as simulações numéricas (linhas oscilantes), as soluções propostas antigas ( $a'$ , $b'$ , $c'$ ) e novas soluções ( $a$ , $b$ , $c$ ) para três diferentes valores de $\gamma$ , 5, 50, 100 que são respectivamente usados nas curvas $a$ , $b$ e $c$ [75]. . . . .	49
4.1	Comportamento temporal da velocidade para $f = 0$ , $F = 0$ , $U_0 = 1$ e três valores de $\eta$ : sem amortecimento ( $\eta = 0$ ), sub-amortecido ( $\eta = 0.5$ ), super-amortecido ( $\eta = 1.5$ ). . . . .	57
4.2	Trajetória no espaço de fase para $f = 0$ , $F = 0$ , $U_0 = 1$ e três valores de $\eta$ : sem amortecimento ( $\eta = 0$ ), sub-amortecido ( $\eta = 0.5$ ), super-amortecido ( $\eta = 1.5$ ). . . . .	58
4.3	Energia potencial total para $U_0 = 1$ e diferentes valores de forças aplicadas $F$ : de cima para baixo $F = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$ . Para $F > F_c = U_0 = 1$ , $U_{tot}$ não existe qualquer mínimo ou máximo. . . . .	59
4.4	Característica da força-velocidade (a) e a parte não linear da força de atrito (b) como função de $\langle v \rangle$ , para $T = 0$ , no caso super-amortecido ( $\eta = 10$ e $U_0 = 2.5$ ). Os símbolos representam simulações numéricas e as linhas representam soluções analíticas. . . . .	60
4.5	Característica da força-velocidade (a) e a parte não linear da força de atrito (b) como função de $\langle v \rangle$ , para $T = 0$ , no caso de amortecido moderado ( $\eta = 1$ e $U_0 = 2.5$ ). Os símbolos representam simulações numéricas e as linhas representam soluções analíticas. A linha pontilhada no gráfico (b) mostra a ineficácia da solução analítica encontrada para o caso de super-amortecimento em tentar descrever este caso. . . . .	62

4.6	Parte não linear da força de atrito como função de $\langle v \rangle$ , para $T = 0$ , no caso de amortecido moderado ( $\eta = 5$ e $U_0 = 2.5$ ). Os símbolos representam simulações numéricas e as linhas representam soluções analíticas. É evidente que existe um intervalo (em $\langle v \rangle \approx 5$ ) em que não há uma boa proximidade para ambas soluções propostas. . . . .	62
4.7	Característica da força-velocidade para $T = 0$ , $\eta = 1$ e $U_0 = 2.5$ . Os círculos representam os pontos obtidos com incrementos de força vindo do estado estacionário, enquanto os quadrados representam os pontos obtidos por decrementos de força vindo do estado em movimento. Observe que a histerese, para o caso do estado estacionário evoluindo para o estado deslizante tem uma $F_c = U_0$ . No caso contrário, $F_{c2} \simeq 1.8$ , menor que a previsão (Eq. 4.28), $F_{c2} \simeq 2$ , pois a condição $\eta \ll \sqrt{U_0}$ não é satisfeita. . . . .	63
4.8	Característica da força-velocidade para temperatura finita $k_B T = 1$ e um amortecimento moderado $\eta = 1$ e $U_0 = 2.5$ . Os círculos foram obtidos por simulações numéricas, e as linhas pelas soluções propostas. . . . .	66
4.9	Gráfico do coeficiente de difusão como função da energia de barreira reescalada para o caso sub- amortecido $\eta = 0.1$ . Os círculos foram obtidos por simulações numéricas, e a linha por uma forma de Arrhenius. As simulações seguem o comportamento de Arrhenius somente para temperaturas pequenas o suficiente ( $k_B T < 3E_b$ ), enquanto que para altas temperaturas existe o desvio da exponencial de Arrhenius. . . . .	68
5.1	Representação do modelo. . . . .	70
6.1	Evolução da velocidade do centro de massa $v_0$ , $\theta$ e velocidade angular em relação a $\tau$ . O dímero é lançado com uma inclinação muito próxima à horizontal, $\theta_i = 1.54$ . Podem-se observar três regimes distintos, delimitados pelas barras verticais, o valor dos parâmetros usados foram: $v_i = 8\pi$ e $\gamma = 4$ . . . . .	74
6.2	Padrões que surgem com a inclinação angular no segundo regime (ângulo canalizado, $\theta_{ch}$ ) e no terceiro regime (ângulo estacionário, $\theta_{ss}$ ) frente a variação do ângulo inicial. Estas simulações são iguais às da seção anterior e os valores dos parâmetros usados foram $\gamma = 4$ , $\zeta = 5\pi$ e $v_0 = 8\pi$ . . . . .	76
6.3	Gráfico semi-logarítmico do tempo transcorrido antes de alta dissipação como função da orientação angular inicial para $\zeta = 5\pi$ . As setas representam que tomando o limite nos máximos, $\tau_l$ tende para infinito. . . . .	77
6.4	Comparação da teoria analítica proposta neste trabalho frente aos cálculos numéricos nos três regimes. Os parâmetros usados para a construção desta figura nas simulações foram $\zeta = 5$ , $\theta_i = 1.3$ , $v_0 = 8\pi$ e $\gamma = 4$ . . . . .	81
6.5	Evolução temporal do centro de massa. Comparação entre simulação numérica (simulacao), equação proposta antiga (antiga) e equação proposta generalizada (nova), para três diferentes valores de $\gamma$ . . . . .	83
6.6	O efeito do ângulo inicial $\theta$ na velocidade estacionária do centro de massa quando submetido a uma força externa constante: (a) centro de massa localizado em $\pi$ (máximo do potencial); (b) centro de massa localizado em 0 (mínimo do potencial). A força externa é fixa e mesmas condições iniciais são utilizadas para ambas situações, mas devido a diferença da posição inicial do dímero, o comportamento é diferente. Valores dos parâmetros: $\gamma_{e,i} = 1$ , $F_e = 0.95$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	85

6.7	Representação do potencial efetivo $\langle U_{eff} \rangle$ , como média temporal, experimentado por um dímero não rotante e sujeito a uma força externa. Parâmetros utilizados são $\gamma_{e,i} = 1$ , $F_e = 0.95$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	85
6.8	Mapeamento da força limiar necessária para o deslizamento do dímero em função da inclinação angular inicial com temperatura igual a zero. Posições iniciais do centro de massa: (a) centro de massa localizado em $\pi$ (máximo do potencial); (b) centro de massa localizado em 0 (mínimo do potencial). Valores dos parâmetros: $\gamma_{e,i} = 1$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	86
6.9	Curva da característica da força-velocidade. $\theta_i \approx 0$ e $\pi/2$ , a dinâmica fica igual ao do adátomo. Parâmetros utilizados são $\gamma_{e,i} = 1$ , $F_e = 1.0$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	87
6.10	Representação do potencial efetivo $\langle U_{eff} \rangle$ . Pode-se notar os mínimos relacionados com inclinações distintas, e a forma do potencial, em que representa um torque efetivo muito pequeno quando o dímero está com a inclinação angular inicial próxima de $\pi/2$ . Parâmetros utilizados são $\gamma_{e,i} = 1$ , $F_e = 1.0$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	88
6.11	Evolução temporal do dímero para $v_{cm}$ , $\omega$ e $\theta$ . Pode-se notar dois regimes distintos, com uma transição abrupta entre eles. Parâmetros utilizados são $\gamma_{e,i} = 1$ , $F_e = 1.0$ , $\theta_i = -0.45\pi$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	89
6.12	Curva da característica da força-velocidade. Parâmetros utilizados são $\gamma_{e,i} = 1$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	90
6.13	Simulações numéricas para a força de dissipação e as potências do dímero na dinâmica de movimentos pendulares. Três quantidades são exibidas: força de dissipação (círculos), potência dissipada (quadrados) e potência rotacional (triângulos). Pode-se notar que a força de dissipação atinge seu máximo conforme a força aplicada diminui. No gráfico interno pode-se conferir a regressão linear entre a potência rotacional e a potência dissipada, mostrando um caráter linear e de mesma ordem. Parâmetros utilizados são $\gamma_{e,i} = 1$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	91
6.14	Evolução temporal do dímero realizando um movimento rolante. $\theta$ foi renormalizado e reescalado para poder ser melhor apresentado. Barras horizontais indicam que a frequência angular é quatro vezes maior que a frequência de oscilação da $v_{cm}$ ; Parâmetros utilizados são $\gamma_e = 1$ , $\gamma_i = 0.1$ , $F_e = 1$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	91
6.15	Curva da característica da força-velocidade com o dímero na dinâmica rolante. Quadrados representam simulações com decrementos de força, e círculos representam simulações para incrementos de força. Pode-se notar o surgimento de uma região altamente não linear, responsável pelo movimento rolante do dímero. Uma vez atingido este ponto com decrementos de força, faz-se incrementar a força, e obtém-se a construção completa deste gráfico, em que nota-se o surgimento de uma bi-estabilidade e histerese. Parâmetros utilizados são $\gamma_e = 1$ , $\gamma_i = 0.1$ , e $\zeta = \pi$ . . . . .	92
6.16	Simulações numéricas para a força de dissipação e as potências do dímero na dinâmica de movimentos rolantes. A força de dissipação permanece praticamente constante conforme a variação da força até que abruptamente assume o valor zero. As potências vão aumentando atingindo valores muito maiores que comparados com o movimento pendular. O gráfico interno mostra novamente uma dependência linear entre as duas potências. Parâmetros utilizados são $\gamma_e = 1$ , $\gamma_i = 0.1$ e $\zeta = \pi$ . . . . .	93

- 
- 6.17 Simulações numéricas para o efeito da comensuração no movimento rolante. Conforme  $\zeta$  aumenta, o intervalo de força da região não linear diminui, e a força de dissipação aumenta. Parâmetros utilizados são  $\gamma_e = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$ ,  $F_e = 1$  e  $\zeta = \pi$ . . . . . 94
- 6.18 Simulações numéricas representando o intervalo em que o dímero desliza com movimento de rolamento. O limite máximo é  $\gamma_e = 1.5$ . Parâmetros utilizados são  $\gamma_i = 0.1$ ,  $F_e = 1$  e  $\zeta = \pi$ . . . . . 95
- 6.19 Simulações numéricas com temperaturas finitas realizadas para a dinâmica do deslizamento rolante. Conforme a temperatura aumenta, o intervalo onde acontece o efeito não linear diminui. Parâmetros utilizados são  $F_e = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$ ,  $\gamma_e = 1$  e  $\zeta = \pi$ . . . . . 96
-

# 1

*Daring ideas are like chessmen moved forward. They may be beaten, but they may start a winning game.*

J. W. von Goethe

## Introdução

Neste capítulo introdutório será exposta a idéia principal deste trabalho, bem como as motivações, a problemática, o objetivo e uma breve descrição sobre a história do atrito macroscópico.

### 1.1 Transporte de matéria sobre superfície e atrito: fenômenos não lineares

Imagine que pudéssemos enxergar os átomos em uma superfície e observar seus movimentos. A visão estática e monótona se transformaria numa explosão de inúmeros e variados eventos: átomos sendo empurrados, amortecidos, girando e se deslocando nas formas mais variadas possíveis. Todas estas dinâmicas acontecem pela existência de diferentes processos físicos, ligados intrinsecamente com a natureza do mundo atômico. A compreensão completa de todos estes acontecimentos seria obviamente um desafio extremamente difícil, senão impossível. Neste trabalho, vamos tratar de forma teórica dois importantes fenômenos presentes nas superfícies: difusão superficial e atrito em escala atômica.

O incentivo em estudar difusão superficial vem da ubiquidade da mesma. Os deslocamentos de átomos e moléculas existem em qualquer superfície física ou processo químico, e são dirigidos principalmente pela difusão superficial. É impossível listar todas aplicações deste processo, porém as mais relevantes hoje em dia são: catálise heterogênea [1], o desgaste e lubrificação [2], crescimento de cristais [3] e grafenos [4]. A catálise heterogênea possibilitou a criação dos conversores catalíticos, os quais reduzem a toxicidade das emissões dos gases de escape de um motor de combustão interna. Além de ser o precursor da química industrial moderna, é importante também pelo impacto direto na redução do aquecimento global [5, 6]. O crescimento epitaxial de filmes finos é amplamente usado na microeletrônica para a confecção de circuitos integrados, presentes em quase todos equipamentos eletrônicos. Durante o processo de crescimento, degraus são formados na superfície do filme, átomos pousam e se difundem ao longo destes degraus. A medida que esta deposição acontece, podem-se formar dímeros e ilhas. Portanto a cinemática do crescimento e a morfologia do filme são fortemente afetados pela difusão superficial. Aspectos similares são encontrados no crescimento do grafeno, um dos materiais mais estudados nas áreas da ciência dos materiais e física da matéria condensada. Sua rápida ascensão devido às características únicas descobertas e possíveis futuras aplicações [7], levou este material a se tornar o candidato mais proeminente para a substituição do silício na microeletrônica [8]. É fundamental para o desenvolvimento de todas estas aplicações o sólido conhecimento da mecânica básica de átomos e pequenas moléculas, dos seus movimentos, de

como manipular estes movimentos, de quão forte se ligam entre si e com o substrato. Portanto, a difusão superficial é uma questão interdisciplinar de imensa relevância. Mas quando abordamos estes tipos de processos, imediatamente nos confrontamos com vários problemas conceituais: estes fenômenos são caracterizados por uma dinâmica fora do equilíbrio com um comportamento extremamente complexo, governados por interações interatômicas não lineares, culminando em efeitos imprevisíveis, como difusão anômala, respostas altamente não lineares e caos. Em geral, estas não linearidades na difusão superficial permanecem inexploradas.

Fenômenos envolvendo atrito são comuns no cotidiano da maioria das pessoas. O atrito não é um agente sempre indesejado: por causa dele podemos ouvir o som de um violão e também deslocamo-nos, caminhando ou correndo de forma controlada. Portanto o atrito é um dos problemas mais antigos da física, e sobre os pontos de vista fundamental e prático é certamente um dos mais relevantes. O atrito entre objetos macroscópicos é bem compreendido, pois as leis empíricas que governam o mundo macroscópico são conhecidas há mais de cinco séculos. Em contrapartida o comportamento do atrito na escala atômica necessita de uma maior compreensão teórica. Forças de atrito se opõem ao deslizamento entre dois objetos e não são conservativas, transformando parte da energia mecânica em calor. Na maioria dos experimentos constituídos por duas superfícies macroscópicas em contato, a força de atrito é proporcional à força normal, independente da área de contato, da aspereza da superfície e da velocidade de deslizamento. A força necessária para colocar um objeto em movimento é maior do que a força necessária para mantê-lo em movimento, a chamada força estática é maior que a cinética de atrito. Como todos estes fenômenos são explicados? Podemos deriva-los de princípios atômicos e moleculares fundamentais? Existe uma contrapartida atômica? Qual a origem das forças estática e cinética de atrito? E, como conseguimos controlar o atrito? Estas são as questões mais marcantes que podemos fazer. Respondê-las não é fácil, e nos encontramos muito distantes de um completo entendimento deste fenômeno. É exatamente por isso que a tribologia<sup>1</sup> atrai tanto interesse da comunidade científica. Para esclarecer a origem destas complicações é interessante notar que superfícies podem ser lisas ou ásperas, moles ou duras, elásticas ou plásticas, quebradiças ou flexíveis, secas ou lubrificadas, e de vários tipos diferentes de composições químicas. Quando duas superfícies macroscópicas deslizam entre si, a interação é dada por várias asperezas, lubrificantes podem estar presentes na interface e a rugosidade é manifestada em escala micrométrica. Estas simples asperezas, analisando-as em nível nanométrico, podem formar contatos idealmente secos, planos e com materiais bem definidos, de maneira a possibilitar o estudo do atrito seco. Acredita-se que o atrito macroscópico é formado pela soma dos efeitos friccionantes acontecendo nestas asperezas pequenas e individuais. Portanto isto está indissociavelmente ligado às propriedades microscópicas, e o ponto de partida para qualquer problema microscópico de atrito é uma simples aspereza deslizando sobre uma superfície plana. O campo da nanotribologia, que é o estudo das propriedades do atrito de uma simples aspereza deslizando sobre uma superfície, tem avançado muito nos últimos quinze anos, em parte graças ao desenvolvimento de aparatos experimentais, como o microscópio de força atômica [9, 10]. O estudo dos efeitos do atrito na nanoescala é relevante para muitos dispositivos nanotecnológicos, em que a elevada razão da superfície entre o volume resulta que as antigas e simples leis empíricas do atrito se tornem inadequadas. Técnicas convencionais de lubrificação e tribologia usadas para objetos grandes podem ser ineficientes na escala nanométrica, requerendo novos métodos de controle. Em âmbitos conceituais e teóricos a modelagem dos processos de dissipação na es-

---

<sup>1</sup>tribologia = a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo e assuntos e práticas relacionados.

cala atômica encontra-se ainda em seus primeiros estágios. Avanços recentes tem revelado uma enorme complexidade em até mesmo o mais simples processo tribológico na escala nanométrica. Neste regime, a dissipação de energia é dominada por interações interatômicas, registro da superfície e espectros de excitação e vibracionais: estas são condições extremas que nem sempre podem ser tratadas por teorias lineares.

### 1.1.1 Objetivo

A intenção deste trabalho é investigar alguns dos complexos fenômenos apresentados acima usando simples modelos teóricos. Especificamente, mostramos a importância da dinâmica fora do equilíbrio de adsorvatos na difusão superficial de interação entre partículas rotantes, onde efeitos não lineares resultam na troca de energia entre os movimentos translacional e rotacional em que mecanismos ressonantes podem afetar fortemente o movimento de difusão. Discutiremos a validade das leis fenomenológicas do atrito na nanoescala, analisaremos os efeitos rotacionais e as dinâmicas resultantes deste sistema, descobrindo que estas dinâmicas são responsáveis pelas relações não lineares entre o atrito e força externa aplicada.

## 1.2 Estrutura

Este trabalho é organizado da seguinte maneira.

O restante deste capítulo descreverá um breve resumo da história do atrito macroscópico, começando por volta do ano de 3500 a.C., indo até o início da década de 60.

No Cap. 2 descrevemos as principais técnicas experimentais utilizadas no estudo dos problemas de atrito na difusão atômica e molecular na escala nanométrica.

No Cap. 3 faremos uma revisão das pesquisas teóricas do atrito em nanoescala, discutindo a sua origem eletrônica e fonônica, introduziremos os modelos mais usuais para a descrição deste fenômeno, a inclusão de efeitos térmicos, as técnicas computacionais utilizadas para iterações e os trabalhos desenvolvidos versando sobre dímeros.

No Cap. 4 será apresentado um pequeno e simples estudo sistemático sobre os conceitos básicos de difusão superficial de um adátomo sobre um potencial periódico, com e sem força externa aplicada. Comparações entre soluções analíticas e simulações numéricas para este problema.

No Cap. 5 o modelo utilizado será devidamente exposto assim como a metodologia

O Cap. 6 é voltado para os resultados e a discussão dos efeitos rotacionais da difusão superficial de um dímero rígido que pode rotar. Fatores como não linearidade, acoplamento entre graus de liberdade, balanços de energias, soluções analíticas, influência de temperaturas finitas bem como pressupostos lógicos e convincentes para determinar qual dinâmica assumida pelo dímero serão demonstrados.

## 1.3 Atrito Macroscópico

A história do atrito é tão antiga quanto a do homem. A primeira evidência dos esforços do homem frente ao atrito é datada de 3500 a.C, na Suméria [11]. A invenção da roda para diminuir o atrito no movimento translacional é o indício mais antigo da preocupação do homem com este fenômeno. Em Saqqar, no Egito, foi descoberta uma ilustração (Fig. 1.1) que mostra um egípcio curvado para despejar um lubrificante de maneira a deslizar uma estátua da deusa

---



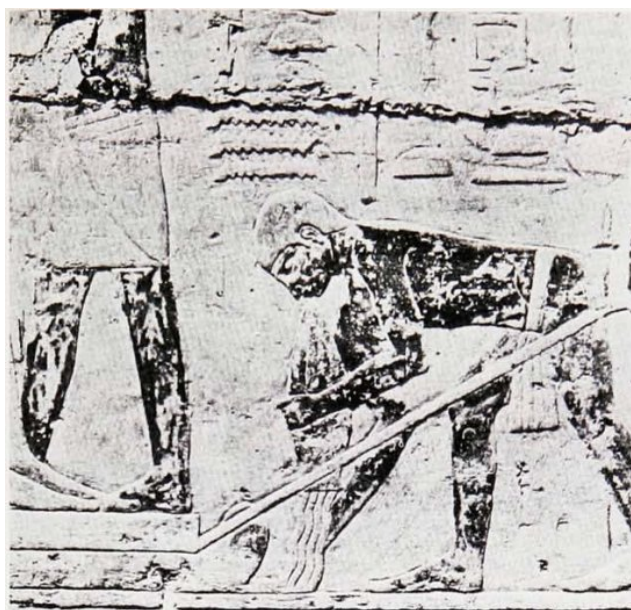


Figura 1.1: Transporte de uma estátua de Ti, encontrado em uma tumba em Saqqar no ano de 1880 a.C. [13].

Ti. Nos séculos posteriores, alguns poucos passos foram dados por esta ciência, principalmente na arte da guerra. Um bom exemplo foram as famosas plataformas giratórias usadas pelos romanos na construção de seus navios de guerra, que serviam para ajustar a trajetória de projéteis arremessados [12].

A primeira pesquisa com impacto direto nos estudos atuais foi o trabalho sistemático feito por Leonardo da Vinci. Ele descobriu que a força tangencial de fricção (força de atrito) entre dois corpos sólidos em movimento é proporcional à força normal. A constante desta proporcionalidade é o famoso coeficiente de atrito. Com um bloco retangular deslizando sobre um plano (Fig. 1.2), da Vinci conseguiu formular, 200 anos antes de Newton conceituar força, as leis do atrito macroscópico, dando indícios que ele já então tinha compreendido o conceito de força: “O atrito realizado pelo mesmo peso deve ser igual à resistência no início do seu movimento, mesmo que o contato possua diferentes larguras e comprimentos”; “O atrito produz o dobro da quantidade de esforço se o peso é duplicado”.

Seus estudos porém não tiveram influência nos desenvolvimentos posteriores, uma vez que seus escritos não se tornaram públicos por centenas de anos. Em 1699, época em que já fora introduzido o conceito de força por Newton, o físico francês Guillaume Amontons foi o primeiro cientista a publicar as leis do atrito macroscópico, no trabalho *De la resistance causée dans les machines*. As duas leis reformuladas são: “A força de atrito é independente da área de contato”; “A força de fricção que resiste ao deslizamento (força de atrito) numa interface é proporcional a carga normal” [16].

Charles Augustin Coulomb, em *Théorie des machines simples, en ayant regard au Frottement de leurs parties, et à la roideur des cordages*, de 1785, faz um estudo sistemático e compreensivo do atrito macroscópico que permite a postulação da terceira lei da macrotribologia: “A força de atrito independe da velocidade com que se inicia o movimento”. Coulomb é considerado o pai da macrotribologia por idealizar um modelo que explique as leis até então formuladas sobre o atrito, propondo que a origem do atrito estático fosse o encaixe perfeito

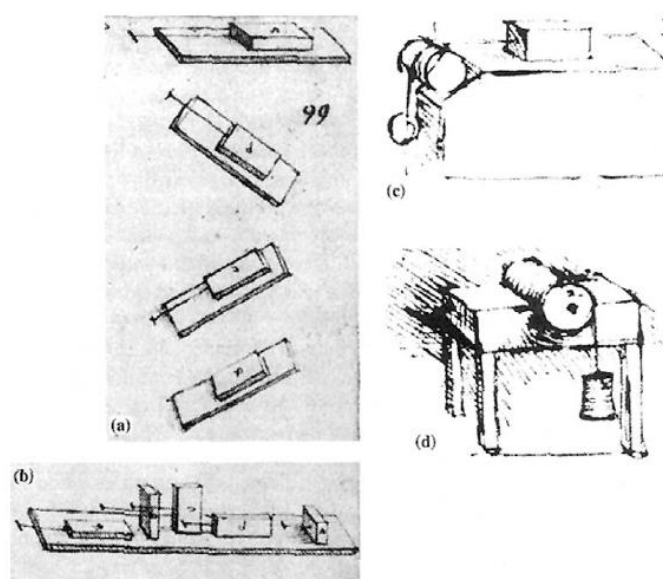


Figura 1.2: Traços feitos por Leonardo da Vinci em *Codex Atlanticus e Codex Arundel*, demonstrando suas montagens experimentais para determinar: (a) a força de atrito entre um plano horizontal e outro vertical, (b) o efeito da área de contato, (c) a força de atrito mediante o uso da polia e (d) o torque de atrito [14, 15].

entre as duas superfícies em contato (Fig. 1.3) [17].

A revolução industrial (1750 ± 1850) é reconhecida como um período de rápido e impressionante desenvolvimento do maquinário de produção. O uso da energia a vapor e o subsequente desenvolvimento de ferrovias nos anos de 1830s culminou no descobrimento e progresso de várias técnicas de fabricação. Intimamente ligada à esta revolução estava o desenvolvimento da lubrificação hidrodinâmica. Osborne Reynolds (1886) desenvolve os trabalhos da lubrificação hidrodinâmica clássica, introduzindo a teoria de lubrificação com filme-fluido e a famosa equação com mesmo nome. A teoria demonstra que quando dois corpos deslizam em alta velocidade o lubrificante é expelido da interface e o coeficiente de atrito fica proporcional à velocidade. Os principais protagonistas responsáveis pelos fundamentos da teoria (a qual obteve contribuições até 1973) foram: Euler, Bernoulli, Poiseuille, Navier e Stokes.

No século XX, os estudos sobre “atrito seco” e “atrito com lubrificação” foram extremamente desenvolvidos. Como em todas áreas da física, chegava-se então cada vez mais próximo à região microscópica. O rumo natural foi a análise de lubrificantes no regime ultra-fino, culminando com a teoria da Lubrificação-Limite, proposta por W. B. Hardy (1919). Ele descobriu que o importante para se ter um bom lubrificante é a composição química do fluido e não sua viscosidade. Sua pesquisa impulsionou significativamente os trabalhos na área, aumentando a aplicação de técnicas experimentais modernas nas pesquisas relacionadas com o atrito [18].

Graças a evolução de técnicas experimentais a tribologia amadurece. F.P. Bowden e D. Tabor publicam um livro [20] constituído por uma série de trabalhos próprios e trabalhos chave de outros pesquisadores relacionados à tribologia macroscópica. A partir deste trabalho foi possível expor uma teoria satisfatória para explicar a segunda lei do atrito. Quando dois corpos estão em contato somente alguns dos pontos da superfície destes corpos participam efetivamente do contato, a chamada área de contato real. Eles observaram que o atrito, apesar de ser independente

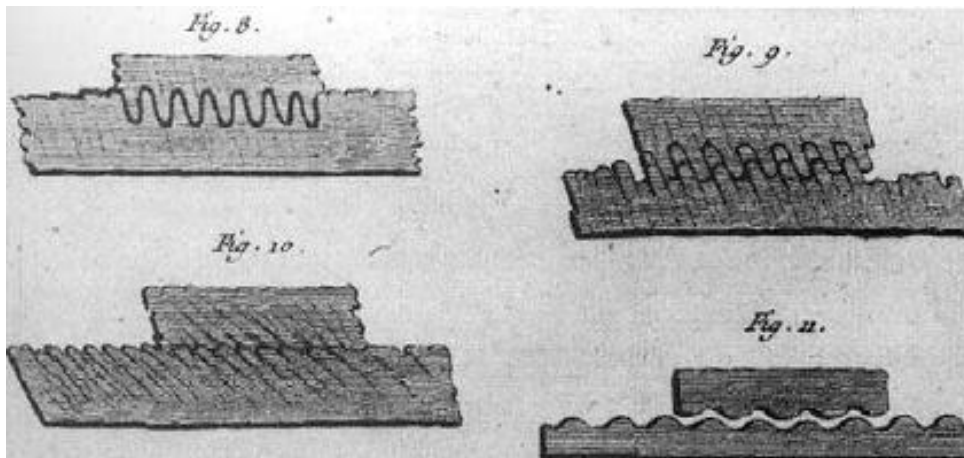


Figura 1.3: Modelo de C. A. Coulomb mostrando o encaixe perfeito entre superfícies [14, 15].

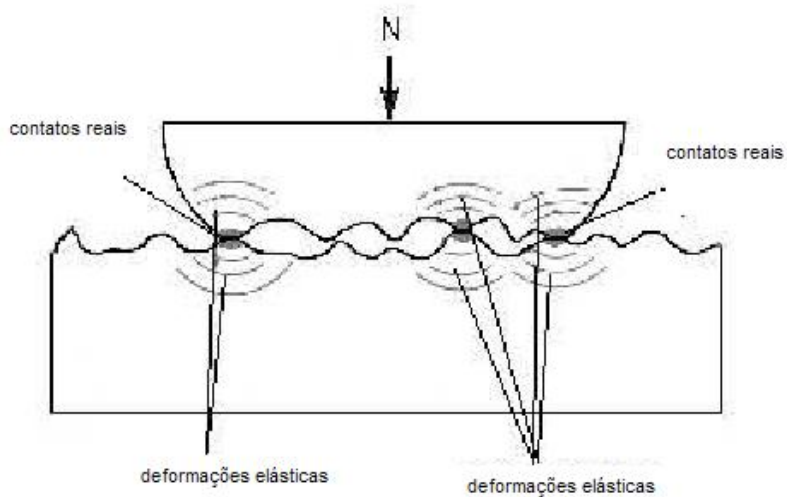


Figura 1.4: Modelo atualmente aceito para representar o contato entre dois corpos, proposto por Bowden e Tabor [19].

da área de contato aparente, é em fato proporcional a área de contato real. Também observou-se que a área de contato real independe do tamanho da superfície mas é diretamente proporcional à força normal. Logo ao se modificar a carga (força normal) os pontos de contato cedem, e alteram a área de contato de forma a suportar a nova carga (Fig. 1.4).

Resultados recentes têm demonstrado que o atrito seco não é independente da velocidade, o coeficiente de atrito pode apresentar uma dependência fraca com a velocidade. Mas, os resultados de Coulomb e Amontons ainda são aceitos tendo em vista estes fatos. Também foi observado que nos casos de forças normais muito altas o coeficiente de atrito diminui.

A teoria de Bowden e Tabor foi elaborada utilizando-se caráter elástico e plástico nos pontos de contato. Eles cogitaram que o atrito tinha sua origem em ligações fortes entre os pontos de contato, arrancando de forma contínua fragmentos minúsculos dos materiais. Contudo, foi provado que o atrito existe com a total ausência da “quebra” de fragmentos, e através dos fônons foi possível encontrar uma explicação aceitável. Mesmo assim, o estudo de Bowden e Tabor continua válido, pois sua discussão reside em propriedades que estão relacionadas à independência do coeficiente de atrito com a carga [19].

---

# 2

*Witch: Eye of newt, and toe of frog, Wool of bat, and tongue of dog, Adder's fork, and blind-worm's sting, Lizard's leg, and howlet's wing, For a charm of powerful trouble, Like a hell-broth boil and bubble.*

W. Shakespeare, Macbeth

## Atrito Microscópico: Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais mais relevantes usadas para examinar o atrito na difusão atômica e molecular em escala nanométrica.

### 2.1 Introdução

Já no fim da década de 60, com a evolução de equipamentos da física de superfície, era possível a observação de novos e interessantes fenômenos em nível micro e nanoscópico. Em 1975, C. J. Myers publicou um artigo sobre a consolidação da tribologia [21] enquanto área de estudo, descrevendo seu impacto em pesquisas nos setores da indústria, plásticos, tecnologia espacial, computadores, ácidos, corrosão e resistência de membranas deixando clara a importância desta área. Grande parte do resto da história da tribologia fica por conta de três técnicas experimentais: Aparelho de Força de Superfície, com escalas longas de tempo e de comprimento, e escalas com abrangência média de força; Microscópio de Força de Atrito, com escalas atômicas para medidas de comprimento, grandes escalas de tempo ou pequenas escalas de deslizamento de tempo e altas escalas de força; Microbalança de Cristal de Quartzo com escalas atômicas de comprimento (entre superfícies), pequenas escalas de tempo e pequenas escalas de força (Fig. 2.1). Estas ainda são as principais técnicas usadas atualmente.

### 2.2 Aparelho de Força de Superfície

O Aparelho de Força de Superfície (AFS) foi modificado em 1973 por J. N. Israelachvili para medir o atrito [22, 23]. Ele é constituído por uma base e por um bloco altamente polidos, ambos de mica. O bloco é pressionado contra a base, e entre os dois existe um filme lubrificante (Fig. 2.2). A regulagem da força  $F$  controla a espessura do lubrificante  $D$ , tornando possível a obtenção de apenas uma camada de moléculas do lubrificante.

Pesquisas com o AFS mostram que o comportamento do atrito é determinado pela estrutura que adquire o lubrificante (Fig 2.3). Esta estrutura depende da temperatura, da carga e da velocidade com que o bloco anda. Segue uma breve descrição de cada tipo de estrutura:

- Sólido - Quando as camadas que separam as superfícies são poucas, a cristalinidade da superfície pode induzir uma solidificação do lubrificante. Logo o movimento apenas iniciará quando a força de atrito estático for vencida. A solidificação faz com que o corpo

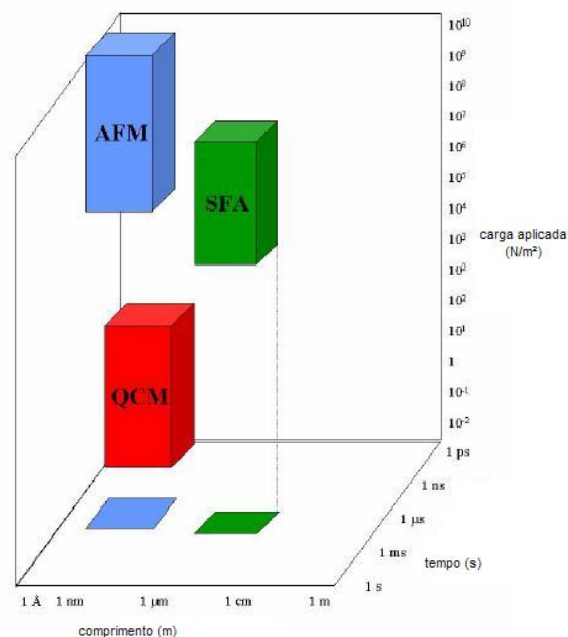


Figura 2.1: Abrangência das três técnicas experimentais mais usadas na tribologia, Aparelho de Força de Superfície (SFA), Microscópio de Força de Atrito (AFM) e Microbalança de Cristal de Quartzo (QCM).

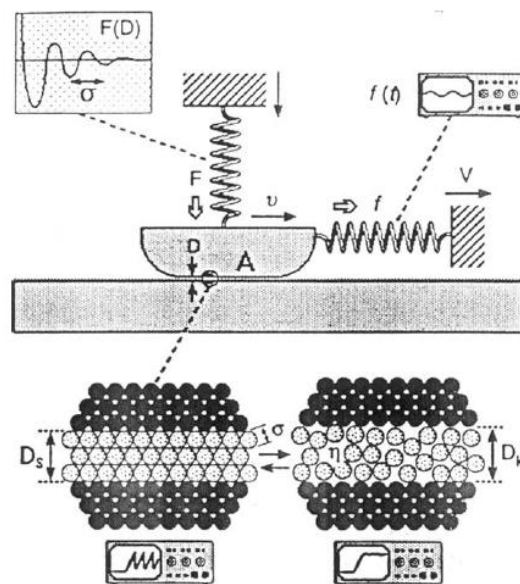


Figura 2.2: Descrição do Aparelho de Força de Superfície (AFS) medindo a força normal  $F$ , e de atrito,  $f$ , entre duas superfícies polidas de área  $A$ , separadas por uma fina camada de líquido de espessura  $D$ . Mediante técnicas espectroscópicas é possível medir com precisão a variação da espessura em tempo real. Em geral a área de contato é de  $300 \mu m^2$  a  $5 mm^2$  e  $D$  pode variar entre uma molécula ( $D = \sigma - 4 \text{ \AA}$ ) até  $100 \text{ \AA}$  [22, 23].

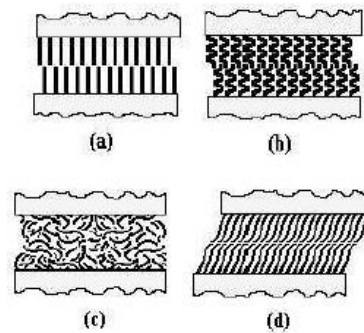


Figura 2.3: Diferentes tipos de estruturas que pode assumir o filme que lubrifica um corpo: (a) sólido, (b) amorfo, (c) líquido e (d) super-cinético [14].

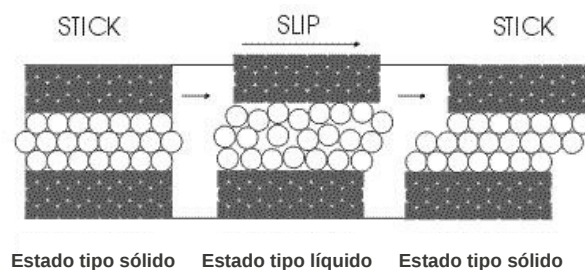


Figura 2.4: No movimento adere-desliza o lubrificante sofre uma transição de fase, alterna seu estado de sólido para o líquido [14].

continuamente se alterne em momentos nos quais fica parado e em outros nos quais fica deslizando. Comportamento conhecido como adere-desliza (stick-slip motion) (Fig 2.4).

- Líquido - neste tipo de estrutura temos o atrito de Stokes, em que o atrito é proporcional a velocidade.
- Amorfo - aqui temos um emaranhado das cadeias moleculares (a maioria dos lubrificantes são polímeros) e portanto o atrito é alto.
- Super-cinético - o lubrificante vai de uma fase amorfa para uma configuração tal que o atrito é muito baixo. É uma situação rara e ocorre após o corpo ultrapassar uma velocidade crítica.

Após a descoberta do movimento adere-desliza (dependente da carga aplicada), as idéias de Bowden e Tabor não eram mais sustentáveis. Em 1929, Tomlinson criou um modelo de como o atrito pode de fato ter origem microscópica via fônons. Este modelo começou a ser revisitado e foi ganhando força até que, em 1986, a partir de resultados obtidos pelo Microscópio de Força de Atrito, evidências sobre o atrito fonônico foram obtidas.

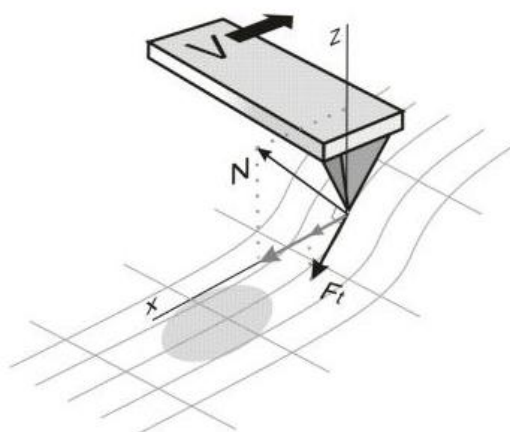


Figura 2.5: Funcionamento do Microscópio de Força Atômica. Conforme a ponta de prova desliza, ela sofre flexões devido às irregularidades da superfície. Através dos ângulos que um feixe de laser incidindo sobre o topo da ponta de prova assume após sua reflexão é possível analisar estas flexões [24].

## 2.3 Microscópio de Força Atômica e de Força de Atrito

O Microscópio de Força Atômica (MFA) permite fazer medições de forças extremamente pequenas entre uma ponta de prova (feita de tungstênio ou diamante com raio entre 10 e 100  $nm$ ) e uma superfície condutora ou isolante. É possível realizar medidas de força menores que 1  $nN$ , monitorando a flexão da ponta de prova ao deslizá-la sobre uma superfície mediante a utilização de diversos métodos modernos, como reflexão ótica, capacitância, e tunelamento de corrente (Fig. 2.5).

Modificações realizadas por Mate *et al.* [25] ao Microscópio de Força Atômica resultaram no Microscópio de Força de Atrito ou de Força Lateral. Como o próprio nome sugere, sua principal diferença é trabalhar com a força aplicada na direção do movimento, e não mais na direção normal à superfície. Resultados obtidos demonstram o movimento adere-desliza e uma curva de histerese (Fig. 2.6). O atrito aumenta com o aumento da força lateral, logo observa-se uma não linearidade no comportamento do atrito ao nível microscópico, violação direta da lei de Coulomb-Amontons,  $F = \mu N$ .

## 2.4 Microbalança de Cristal de Quartzo

A Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ) (Fig. 2.7), inicialmente usada em determinações de massas de partículas, foi adaptada para medidas de atrito em 1986 por Krim e Widom [26, 27]. A MCQ consiste num cristal de quartzo que oscila numa frequência bem definida (5-10 Mhz). Neste cristal é depositado um material condutor sobre as duas faces (geralmente ouro ou prata) que tem a função de atuar como substrato de um segundo material, chamado de absorvato. Este material condutor também assume o papel de eletrodos, permitindo controlar as oscilações que ocorrem no cristal.

A determinação de massa de partículas absorvidas na sua superfície é medida através da



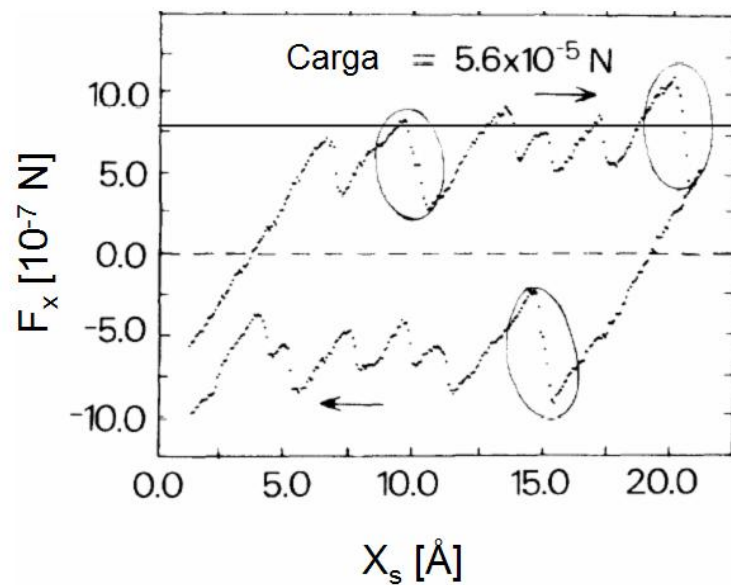


Figura 2.6: Nesta figura podem ser observados o caráter do movimento adere-desliza, a histerese e a não linearidade entre o atrito e a carga. O gráfico representa a força lateral na direção do mapeamento em função da posição do mapeamento. A agulha de prova vai e volta na mesma direção com a mesma carga aplicada [25].

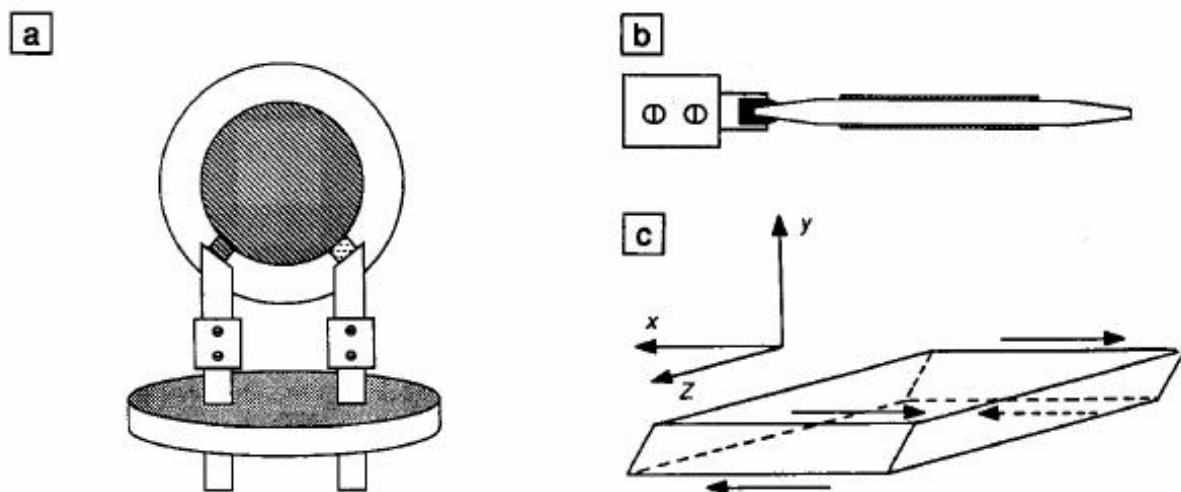


Figura 2.7: Esquema da MCQ (a) visão frontal e (b) visão lateral. As regiões sombreadas representam eletrodos metálicos depositados sobre a superfície do cristal. (c) oscilação do cristal que pode ocasionar deslizamentos mensuráveis de filmes finos (adsorvatos) [26, 27].

perturbação na frequência de vibração do quartzo. A partir da frequência do quartzo ( $\omega'$ ), da variação da frequência observada ( $\delta\omega$ ) e da massa do quartzo ( $M_q$ ), a massa das partículas absorvidas ( $m_a$ ) é dada por:

$$m_a = -2M_q \frac{\delta\omega}{\omega'}. \quad (2.1)$$

Mas esta relação, porém, é deduzida para sistemas em que as partículas sobre o quartzo estão fixas ou quase fixas. Portanto se, as partículas não estão fixas ao substrato, isso se manifesta como uma variação na frequência de vibração do cristal que não corresponde à Eq. 2.1. A partir desta hipótese, Krim desenvolve seu trabalho para o cálculo do atrito viscoso. A força atuante no absorvato é do tipo  $F = F_0 \exp(i\omega t)$ . No seu trabalho, Krim *et al.* [26] descreveram como as vibrações do cristal podem ser aproximados às de um oscilador harmônico forçado com dissipação proporcional à velocidade. Conseqüentemente, foi possível calcular diversas grandezas, das quais se obteve que a relação entre a resistência mecânica  $R$  e a reatância mecânica  $X$  para o caso de uma monocamada é:

$$R/X = \omega\tau,$$

em que  $\omega$  é a frequência da diferença de potencial aplicada ao cristal e  $\tau$  é o tempo necessário para que o momentum das partículas absorvidas decaia até  $1/e$  do seu valor no equilíbrio. Contudo,  $X$  e  $R$  não podem ser determinadas diretamente a partir de medidas experimentais. Stockbridge demonstrou que o deslocamento do valor mais provável do fator  $Q$  (qualidade) da microbalança de quartzo,  $\delta(1/Q)$ , está diretamente relacionado com a resistência mecânica,  $R$ , através da equação:

$$\delta\left(\frac{1}{Q}\right) = 2\left(\frac{2R}{\omega\rho t}\right),$$

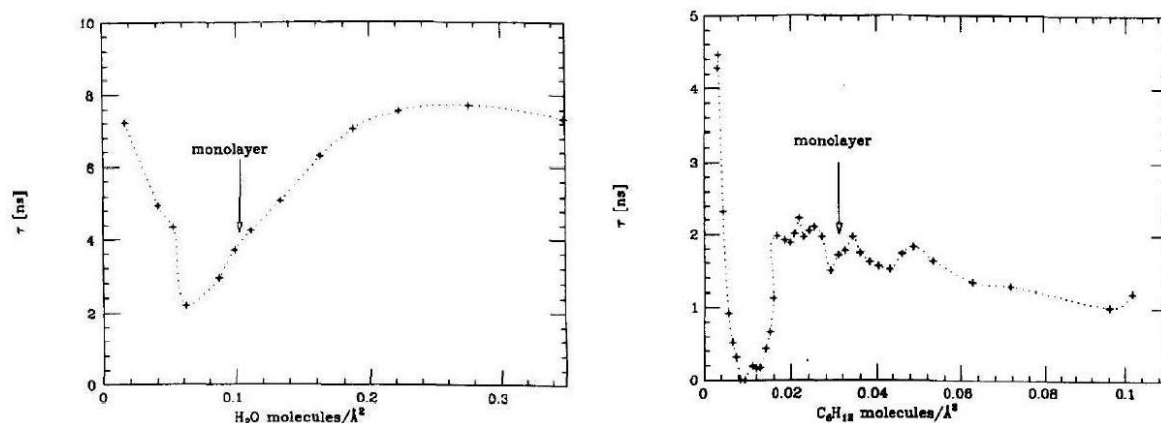
na qual o fator 2 é conseqüência da absorção existir em ambos os lados do cristal em que foi depositado o metal. Nesta relação  $\rho$  e  $t$  são, respectivamente, a densidade e a espessura do cristal. Já a reatância,  $X$ , está relacionada com a variação da frequência de oscilação do cristal, *i.e.*:

$$\delta\omega = \frac{2X}{\rho t}.$$

A partir destas equações, é fácil demonstrar que o tempo característico da oscilação do material adsorvido sobre o substrato metálico é dado pela relação:

$$\tau = \frac{\delta(1/Q)}{2\delta\omega}. \quad (2.2)$$

Curvas características de  $\tau$  por densidade de átomos por área (cobertura) podem ser observados nas Figs. 2.8 e 2.9. Tem-se um comportamento diferenciado do tempo característico para cada amostra, portanto para cada sistema há uma curva característica associada. Em 1991, Krim *et al.* [28] publicaram medidas do atrito de camadas de Criptônio deslizando sobre Ouro na MCQ. Eles descobriram que o tempo necessário para monocamadas sólidas de Criptônio deslizando sobre Ouro (111) é cinco vezes maior que o tempo de deslizamento de monocamadas líquidas de Criptônio, ou seja, camadas sólidas apresentam menor atrito que camadas líquidas.



(a) Tempo de deslizamento vs. cobertura para água adsorvida em prata a temperatura ambiente. O tempo de deslizamento,  $\tau$ , para o caso de uma monocamada, é de  $4ns$ .

(b) Tempo de deslizamento vs. cobertura para ciclohexano adsorvido em prata a temperatura ambiente. O tempo de deslizamento,  $\tau$ , para o caso de uma monocamada, é de  $1.9ns$ .

Figura 2.8: Alguns resultados obtidos por Krim *et al.* [29] com a microbalança de quartzo.

Utilizando a MCQ, Watts *et al.* [27] publicaram medidas em que comparam o efeito da exposição de amostras no ar com amostras que foram mantidas no vácuo, simulando assim um processo de contaminação. Resultados obtidos mostram, na Fig 2.9, que o tempo característico das amostras contaminadas é menor em relação ao das amostras limpas. A interpretação dos autores é que a contaminação, principalmente por hidrocarbonetos, cria pontos onde os átomos adsorvidos são apanhados (pinning centers) aumentando o atrito.

As pesquisas desenvolvidas com a MCQ motivaram cálculos via dinâmica molecular para interpretar os resultados experimentais obtidos. Entretanto, diferentes grupos encontraram resultados controversos. Despontaram duas teorias distintas: as que atribuíram a origem do atrito nanoscópico aos movimentos eletrônicos originados pelo deslizamento dos átomos adsorvidos e as que atribuíram às excitações das vibrações atômicas (fônons). Para tentar resolver o impasse surgido, dois trabalhos experimentais foram feitos. Daly e Krim estudaram o sistema  $Xe$  sobre  $Ag(111)$  [30]. O resultado foi surpreendente. A teoria que afirma que a origem do atrito nanoscópico é eletrônica indica, que para o caso de duas camadas de material adsorvido, o atrito teria que aumentar apenas 5% em relação à monocamada, e a teoria fonônica aponta que este aumento pode ser de até 100%. Mas o aumento calculado foi de 25% (Fig. 2.10), levando à conclusão de que deve haver uma coexistência entre estes dois mecanismos.

Outro trabalho que tenta solucionar esta questão é um estudo mais detalhado da contribuição eletrônica ao atrito nanoscópico, este realizado por Dayo *et al.* [31]. O material adsorvido e o substrato utilizados respectivamente foram  $N_2$  e  $Pb$  com 99.9999% de pureza. A abordagem foi a de diminuir a temperatura abaixo da temperatura de transição da supercondutividade do Chumbo ( $7.2K$ ) para obter a mudança de estado. Como neste estado os elétrons formam pares de Cooper, era de se esperar que este comportamento tivesse um maior impacto no atrito com origem eletrônica do que no de origem fonônica, sendo possível demonstrar o papel fundamental do atrito de origem eletrônica. Os resultados (Fig. 2.11) demonstram que no ponto de transição ocorre um aumento abrupto no valor do tempo característico (ou diminuição do atrito e do valor de “shear stress”). A princípio, o resultado é satisfatório pois aponta para uma contribuição equitativa entre as duas origens do atrito. Porém Dayo *et al.* observaram que não acontece um aumento abrupto na quantidade de elétrons supercondutores. O resultado chamou

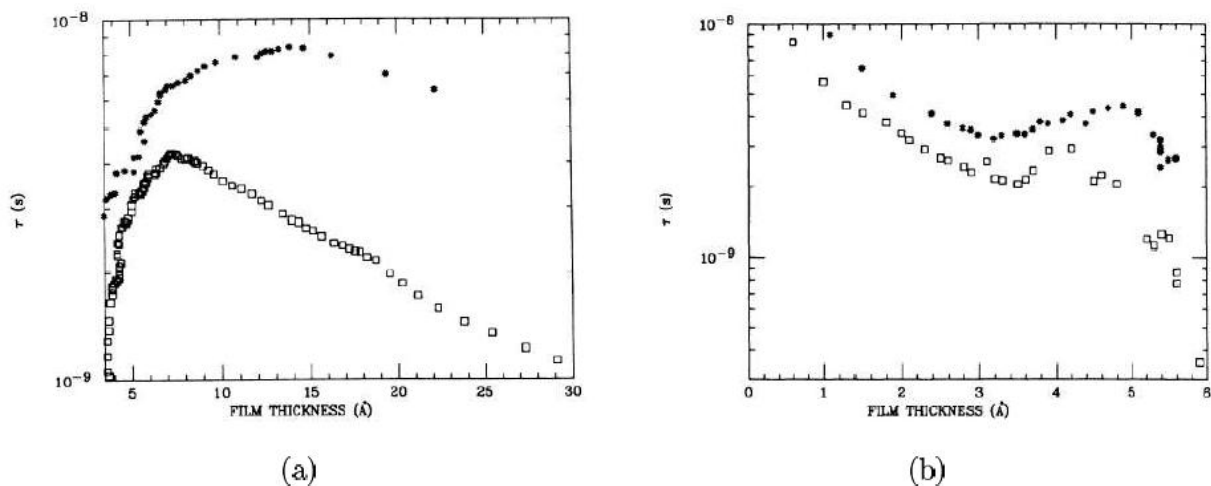


Figura 2.9: Efeito da ação de impurezas sobre o tempo de deslizamento nas medidas realizadas com a MCQ. Os quadrados representam as amostras contaminadas e os asteriscos as amostras limpas. Na Figura (a) o adsorvato é  $N$  e na Figura (b) é  $Kr$  [27].

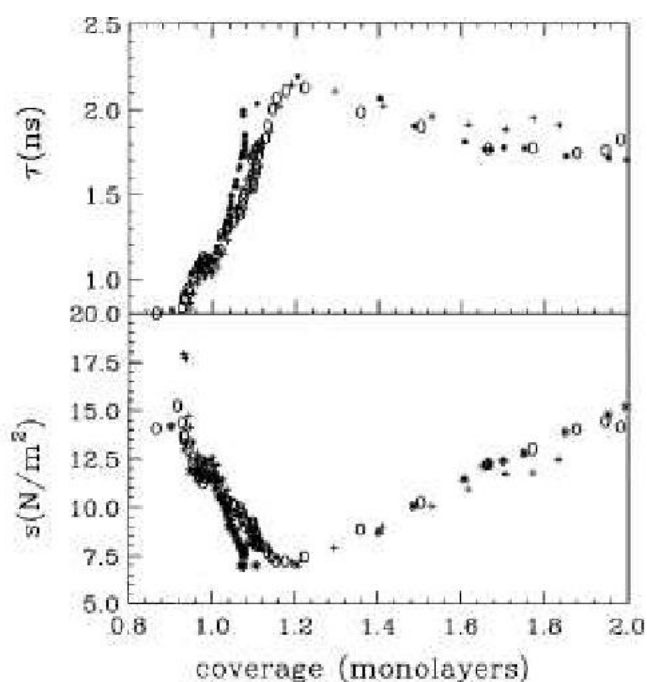


Figura 2.10: Tempo de deslizamento (gráfico superior) e atrito por unidade de área (gráfico inferior) vs. a cobertura para três diferentes superfícies de  $Ag(111)$  (1 monocamada =  $5.970 \text{ átomos}/nm^2$ ). O atrito por unidade de área para a bicamada de adatomos é de  $15.1 \pm 0.5 N/m^2$ , que é aproximadamente 25% maior que o atrito para uma monocamada  $11.9 \pm 0.4 N/m^2$  [30].

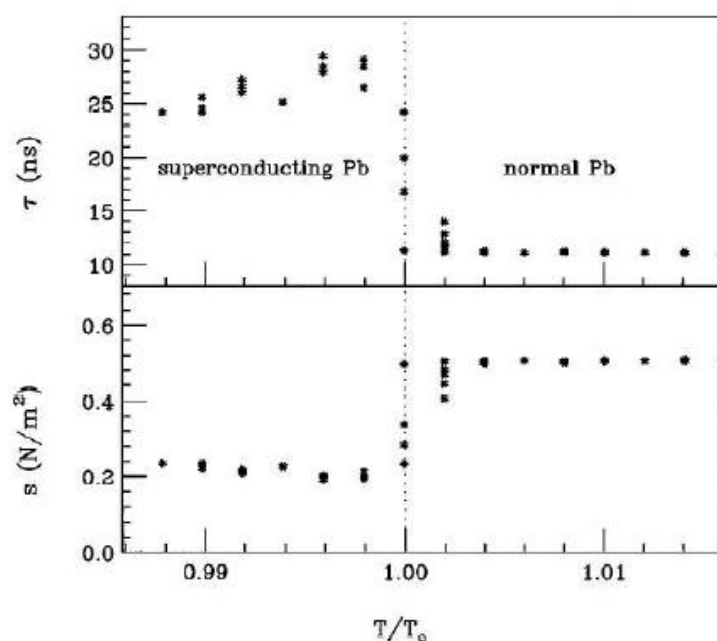


Figura 2.11: Tempo de deslizamento e o atrito por unidade de área vs.  $T/T_c$  [31].

muita atenção na comunidade científica, desencadeando diversos comentários e trabalhos posteriores. Um trabalho muito similar mostrou que para baixas temperaturas, o Nitrogênio não gera a descontinuidade relatada por Dayo *et al.* na transição de supercondutividade. Como a maior diferença dizia respeito à pureza do substrato, ficou claro que o efeito é observado apenas com substratos extremamente puros. Vários trabalhos teóricos [32–35] foram realizados a fim de explicar a causa da mudança abrupta no valor do coeficiente de atrito.

Somente há pouco tempo que um pequeno passo foi dado na solução deste impasse: Em 2011 Kisiel *et al.* [36] estudaram a diminuição do atrito em filmes de *Nb* nas temperaturas de supercondutividade. A diferença neste trabalho é que ele foi desenvolvido utilizando uma ponta atômica de teste super sensível em forma de balanço, efetuando movimentos pendulares sem contato com o substrato para se medir o atrito. A ponta interage com o substrato por estresse mecânico induzido pelas oscilações, criando ondas superficiais longitudinais acústicas. Em uma temperatura abaixo da de supercondutividade, a energia de ligação entre os pares de Cooper são cerca de 100 vezes maiores que as dos fonons acústicos. Portanto as ondas superficiais podem interagir apenas com os elétrons normais próximos da superfície de Fermi, medindo assim exatamente apenas a contribuição eletrônica dos elétrons não formadores dos pares de Cooper. Experimentos demonstraram que, conforme a temperatura aumenta até passar pela temperatura de transição, existe um aumento abrupto do coeficiente da atrito (3 vezes maior) Fig. 2.12, este agora com origem apenas na contribuição dos elétrons que formavam pares de Cooper. Em concordância com a Teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer [37], os autores deduziram que o atrito tem natureza eletrônica no estado metálico, enquanto que o atrito assume natureza fonônica no estado supercondutor. Em vista deste resultado, a questão exposta começa a ser elucidada. Explorações destas novas contribuições se fazem relevantes, com intuito de comprovar ou não a validade destes resultados para diferentes substratos metálicos.

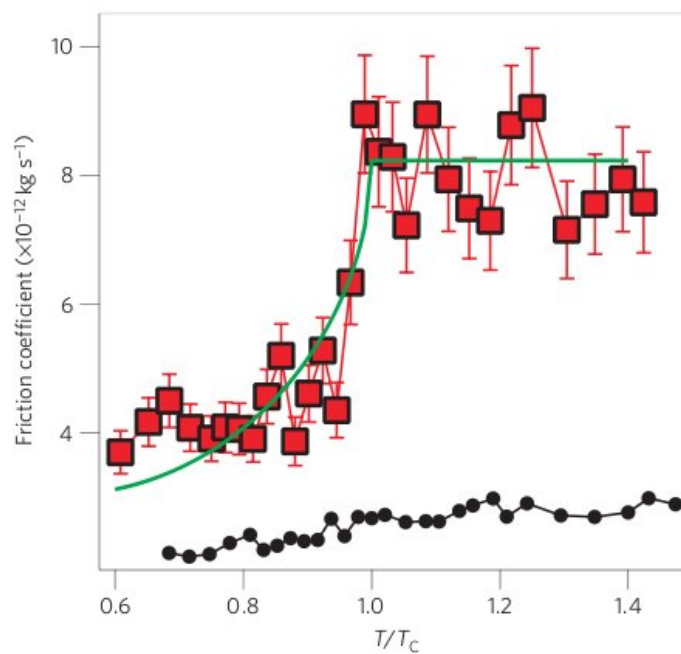


Figura 2.12: Coeficiente de atrito em função da temperatura, variação da temperatura através do ponto crítico de supercondução. Quadrados representam uma separação  $d = 0.5 \text{ nm}$  entre a agulha e o substrato, estes comparados com a curva analítica obtida pela Teoria de BCS. Os círculos representam medidas com uma separação de vários micrometros entre a agulha e o substrato [36].

# 3

*Some books are to be tasted,  
others to be swallowed, and  
some few to be chewed and  
digested.*

F. Bacon, Essays (1625)

## Pesquisas Teóricas

Pesquisas teóricas relevantes na área serão expostas neste capítulo. Será tratado a origem eletrônica e fonônica; modelos balísticos e difusivos para atrito em nanoescala: Tomlinson, Frenkel-Kontorova (FK) e Lennard-Jones (LJ); uma revisão teórica sobre os trabalhos desenvolvidos com dímeros e o estado da arte nesta área; as técnicas computacionais por dinâmica molecular e a inclusão de flutuações térmicas nos modelos.

### 3.1 Origem Eletrônica do Atrito

Atrito é definido como uma força que resiste a um movimento efetuado sobre uma superfície. Esta resistência gera calor, que é transferido ao meio. Geralmente este calor é transferido para o substrato, aumentando a oscilação média dos íons e elétrons deste substrato e consequentemente aumentando sua temperatura. Uma formulação sobre a origem do atrito clássica, e outra quântica é apresentada abaixo:

- Quando um átomo desliza sobre um substrato metálico, ele se encontra num estado de adesão ao substrato devido, por exemplo, às forças do tipo Van der Waals. Quando aderido, ele se polariza devido à atração dos elétrons livres no substrato. Ao deslizar, ele arrasta uma nuvem eletrônica, criando assim uma resistência ao seu movimento. Esta nuvem eletrônica constantemente sofre colisões com os defeitos que existem neste substrato. Estas colisões amortecem os elétrons e perturbam os defeitos, que passam a oscilar, aumentando assim a temperatura.
- Quando um átomo desliza sobre um substrato metálico, acontece a excitação de elétrons condutores próximos da superfície. Esta excitação gera pares elétron-lacunas. Pares elétron-lacunas em metais (em oposição com semicondutores) tem tempos de vida muito curtos. Quando estes pares relaxam, o excesso de energia é dissipado na forma de calor, e a temperatura consequentemente aumenta.

Transcorridos alguns anos das publicações sobre as pesquisas relativas a MCQ, Persson publicou um trabalho teórico no qual estudou a variação da resistividade de um filme metálico (sobre o qual são absorvidas moléculas de um material) e a excitação de pares elétrons-lacuna (com uma vida média de vibração em relação a direção paralela ao substrato) [38]. Persson obteve que a relação entre a vida média de vibração na direção paralela ao substrato,  $\tau$ , e a variação da resistividade  $\rho$ , é dada pela relação:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{n^2 e^2}{M} d \left. \frac{\partial \rho}{\partial n_a} \right|_{n_a=0}, \quad (3.1)$$

onde  $n$  é a densidade de elétrons de condução,  $e$  é carga do elétron,  $M$  é a massa do átomo do adsorvato,  $d$  é a espessura do filme, e  $n_a$  é a concentração de adsorvatos. Mais tarde Persson aplicou seus resultados (considerando que  $F \sim \eta v$ ) em especial para o trabalho de Krim *et al.* [26], e concluiu que o coeficiente de atrito experimentado pelas moléculas que compõem o material absorvido,  $\eta_t$ , pode ser expresso pela relação:

$$\eta_t = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_e}, \quad (3.2)$$

onde o termo  $1/\tau_e$  está relacionado com o amortecimento resultante das excitações dos pares elétron-lacunas e  $1/\tau_{ph}$  com as perdas originadas pela excitação de fônons. Persson concluiu que a contribuição eletrônica (a contribuição  $1/\tau_e$ ) é de maior importância que a fonônica, porém admitiu que esta não pode ser desprezada. Esta interpretação dos resultados obtidos com a MCQ deu origem a um debate entre Persson e outros grupos de pesquisas que defendiam uma maior contribuição do termo fonônico na expressão 3.2.

## 3.2 Origem Fonônica do Atrito

Tomlinson publicou, em 1929, um estudo sobre a origem do atrito em micro-escalas. Neste modelo, quando duas superfícies deslizam uma sobre a outra, o atrito pode ocorrer através da vibração dos átomos.

Átomos que estão muito próximos de uma superfície entram em movimento (vibrante) pela ação deslizante dos átomos da superfície oposta. Estas vibrações quantizadas são chamadas de fônons, ou ondas acústicas. É fato inerente de que quanto maior a temperatura do substrato mais fônons existem. Portanto qualquer processo que cria fônons, indiretamente aumenta a temperatura deste substrato. Em termos mais gerais, pode-se dizer que o fundamento em que está baseada a hipótese fonônica é a provável excitação de alguns modos ressonantes de vibração dos átomos, como resultado do movimento do substrato oposto.

A equação fundamental (hamiltoniano) utilizada no estudo do caráter fonônico do atrito é:

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + v(|x_n - x_{n-1}|) + \varphi(x_n), \quad (3.3)$$

onde  $v(r)$  é o potencial de interação com os adátomos (átomos adsorvidos) vizinhos e  $\varphi(r)$  é o potencial externo que representa a interação dos adátomos com o substrato.

Partindo de uma equação similar à Eq. 3.3 e aplicando o teorema de flutuação-dissipação, Sacco *et al.* [39] obtiveram que o tensor de atrito viscoso experimentado pelos adátomos é dado pela expressão:

$$\overleftarrow{\eta}(\vec{v}) = \left( \frac{\pi}{2k_B T} \right) \sum_{\vec{q}} \vec{q} \vec{q} |\varphi_{\vec{q}}|^2 S(\vec{q}, \omega = \vec{q} \cdot \vec{v}), \quad (3.4)$$

onde  $\vec{v}$  é a velocidade dos adátomos (supõe-se que  $\vec{F} = \overleftarrow{\eta} \vec{v}$ , sendo  $\vec{F}$  a força externa por partícula aplicada ao sistema),  $\vec{q}$  são os vetores recíprocos da rede do substrato,  $\varphi_{\vec{q}}$  são os coeficientes



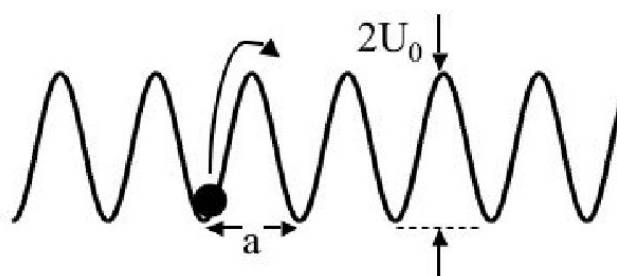


Figura 3.1: Esboço do modelo da difusão de um monômero (adátomo) em um potencial periódico considerado nesta seção.

da série de Fourier em que é expandido o potencial que descreve o substrato e  $S$  é o fator de estrutura dinâmico do substrato.

Nota-se que, tomando o primeiro termo da expansão em série de Fourier do potencial gerado pelo substrato e considerando um sistema unidimensional obtém-se que:

$$\eta \propto u_0^2. \quad (3.5)$$

Esta proporcionalidade entre o coeficiente de atrito viscoso e o quadrado da corrugação do substrato (amplitude do potencial de interação do substrato com átomo adsorvato) também foi obtida por Cieplak *et al.* [40] e Granato *et al.* [41]. Persson e Nitzan [42] obtiveram

$$\eta = \eta_e + C\eta_e u_0^2, \quad (3.6)$$

onde o primeiro termo do lado direito é a contribuição eletrônica ao atrito viscoso e o segundo termo é a contribuição fonônica, que na expressão é proporcional à contribuição eletrônica.

### 3.3 Congelando o Substrato

Considerando o movimento de um simples adátomo numa superfície, é natural assumir que ele enxerga um potencial corrugado, unidimensional (1D) e estático. Isto representa efetivamente uma interação com um arranjo periódico de átomos que formam a superfície. O exemplo mais usual que tem sido intensamente estudado nas últimas décadas, é uma função sinusoidal do tipo:

$$U_{sub}(x) = U_0(1 - \cos(2\pi x/a)), \quad (3.7)$$

cujo o período  $a$  é igual ao parâmetro de rede superficial, e cuja amplitude  $2U_0$  é a medida da força da interação entre o adátomo e a superfície, que é equivalente a barreira de difusão. Apesar que a descrição 1D pareça ser simplificada, movimentos 1D atômicos tem sido observados em sistemas reais: difusão através de passos nas superfícies, ou em superfícies metálicas canalizadas, que são caracterizadas quase completamente como 1D [43–45]. Um esboço do modelo está ilustrado na Fig. 3.1.

Podemos pensar em três tipos de “fontes de energia” que podem permitir o adátomo se mover através da barreira de potencial:

- (a) energia cinética inicial  $E_k^0 = \frac{1}{2}mv_0^2$  da partícula ( $m$  é a massa da partícula e  $v_0$  a sua velocidade inicial);
- (b) um campo externo de força  $F$  (por exemplo um campo elétrico  $E$  atuando em uma partícula de carga  $q$ , em que  $F = qE$ );
- (c) flutuações térmicas.

Na ausência de (c) uma quantidade de energia inicial é necessária para que (a) e (b) possam iniciar o movimento do adátomo,  $E_k^0 \geq 2U_0$  e  $F \geq \frac{2\pi U_0}{a}$ . Nesta situação a partícula terá uma direção preferencial para seu deslocamento. Se apenas a fonte (c) está presente, o movimento da partícula será completamente randômico e terá a mesma probabilidade de se mover para frente ou para trás (movimento Browniano).

Formalizando todos itens expostos acima, pode-se escrever uma equação de movimento para a coordenada  $x(t)$  do adátomo no potencial periódico. Fundamentando-se meramente na descrição determinística do problema, está equação terá a seguinte forma:

$$m\ddot{x} = -\frac{2\pi U_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + F. \quad (3.8)$$

A Eq. 3.8 não leva em conta nem os efeitos térmicos, nem possíveis mecanismos de dissipação aos quais o adátomo pode estar sujeito. Um termo de amortecimento linear e dissipativo é normalmente adicionado nas equações de movimento como uma força se opondo ao movimento da partícula e proporcional a velocidade da partícula. Este tipo de amortecimento ( $F \propto -Cv$ ) foi pela primeira vez enunciado por G. G. Stokes [46], que o deduziu resolvendo as equações de Navier-Stokes para o limite do fluxo de Stokes (fluido em que as forças advectivas são muito pequenas comparadas com as forças de viscosidade) com pequenos números de Reynolds (pequenas partículas). Uma situação típica da lei de Stokes é a força de arraste que uma bactéria sente quando nada através da água. Surpreendentemente esta força pode ser utilizada com boa aproximação para modelos de atrito em escalas nanométricas. Quando a escala temporal é grande o suficiente comparada com a frequência e duração de colisões individuais do adsorvato com os íons e elétrons do substrato, a força de atrito pode ser então aproximada à força de Stokes [14]. Portanto na presença de uma força de atrito, a Eq. 3.8 fica:

$$m\ddot{x} = -\frac{2\pi U_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + F - m\eta \dot{x}. \quad (3.9)$$

A forma do atrito na Eq. 3.9 é puramente fenomenológica e o amortecimento é usualmente um parâmetro desconhecido, em que é comparado com dados experimentais ou de simulações numéricas. Porém é possível estimar um valor para  $\eta$  analisando a troca de energia resultante entre o adátomo e o substrato. Um detalhado estudo deste problema é encontrado no livro de Persson [14]. A troca de energia entre o adátomo e o substrato ocorre por excitações eletrônicas e fonônicas, como já explicado nas seções anteriores. A Eq. 3.9 não tem efeitos térmicos associados a ela, o que será abordado mais detalhadamente na Seção 3.9. Também uma abordagem mais completa deste problema será feita no próximo capítulo, fundamentando de maneira mais sólida a análise do tema desta tese.

A Eq. 3.9 descreve o movimento de um simples átomo em uma superfície periódica, ou pode ser usada em situações em que a interação entre partículas que formam o adsorvato é tão fraca que pode ser negligenciada. Qual seria o modelo mais simples de interação entre partículas se deslocando em um substrato periódico? O caso mais simples é considerar um dímero, *i.e.* duas

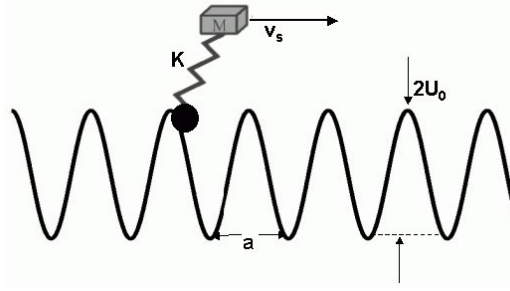


Figura 3.2: Esboço do modelo de Tomlinson para atrito atômico.

partículas acopladas e interagindo via um potencial harmônico. Este é o modelo discutido nesta tese, e será exhaustivamente estudado no capítulo de resultados.

### 3.4 Modelo de Tomlinson

É interessante notar que os principais efeitos do atrito em escala nanométrica podem ser representados por um modelo mecânico simples, datado de 1929, quando foi introduzido por Tomlinson [47]. Este modelo pode descrever satisfatoriamente a ocorrência do atrito estático e cinético, a origem do movimento adere-desliza e a transição para os estados deslizantes. Ele tem sido exhaustivamente usado para descrever o movimento de uma ponta de prova e para modelar os experimentos efetuados com o MFA [48–51]. A seguir faremos uma ilustração simples do modelo. O modelo  $1D$  com  $T = 0$  é representado por uma ponta de prova de massa  $m$  que interage com a superfície via um potencial periódico  $V_{AS}$  e é presa a uma mola com constante elástica  $K$ , sendo que a outra extremidade desta mola está presa a um suporte que se move com uma velocidade constante  $v_s$  na direção  $x$  (ver Fig. 3.2).  $V_{AS}$  é da forma da Eq. 3.7:

$$V_{AS}(x) = U_0(1 - \cos(2\pi x/a)), \quad (3.10)$$

em que  $a$  é o parâmetro de rede do substrato. A interação elástica entre a ponta de prova e o suporte é:

$$V_{el}(x) = \frac{1}{2}K(x - x_s)^2, \quad (3.11)$$

em que a posição do suporte  $x_s$  é:

$$x_s = v_s t. \quad (3.12)$$

É considerado que a ponta de prova é um objeto pontual, representando a média de muitos átomos de uma agulha de contato de superfície realística. A energia dissipada neste modelo é introduzida adicionando um termo de amortecimento proporcional à velocidade da agulha na equação de movimento. Portanto, a equação de movimento em  $1D$  fica:

$$m\ddot{x} + m\eta\dot{x} = -\frac{2\pi U_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) - K(x - v_s t). \quad (3.13)$$

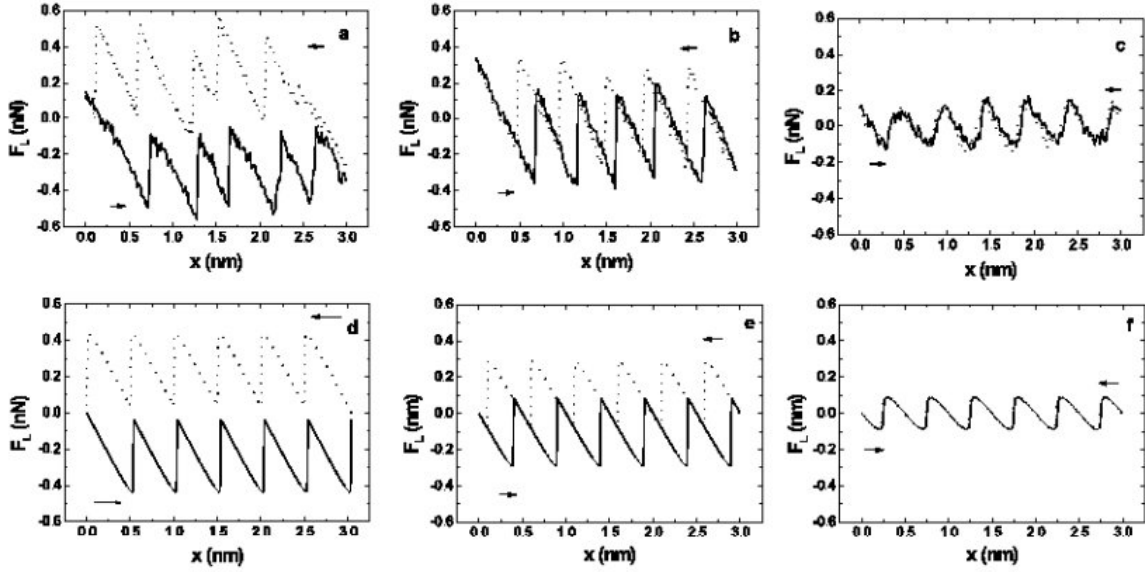


Figura 3.3: Força lateral como função da posição da agulha: (a), (b) e (c) foram obtidas experimentalmente com MFA (para  $NaCl$ ), enquanto que (d), (e) e (f) são simulações do modelo de Tomlinson. A força normal aplicada nos experimentos é  $F_n = 4.7nN$  (a),  $F_n = 3.3$  (b) e  $F_n = -0.47$  (c), para a corrugosidade efetiva no modelo de Tomlinson foi  $\tilde{U}_0 = 5$  (d),  $\tilde{U}_0 = 3$  (e) e  $\tilde{U}_0 = 1$  (f). A transição do movimento adere-desliza para o de deslizamento acontece com a diminuição da carga normal nos experimentos e com a diminuição de  $\tilde{U}_0$  nas simulações [52].

Para este modelo, pode-se adicionar flutuações térmicas via a abordagem de Langevin, como demonstrado na Seção 3.9. A solução estacionária da Eq. 3.13 é periódica, com período  $na/v_s$  [53]:

$$x(t + na/v_s) = x(t) + na, \quad n = \text{inteiro}. \quad (3.14)$$

Tipicamente  $n = 1$  para um  $\eta$  não muito pequeno, enquanto que no regime sub-amortecido a periodicidade da solução pode ser para  $n$  um inteiro múltiplo do parâmetro de rede. O amortecimento  $\eta$  é usualmente um parâmetro desconhecido em experimentos, e portanto é atribuído um valor *ad hoc*. Normalmente um amortecimento crítico,  $\eta = 2\sqrt{K_x/m}$  [51], é escolhido para reduzir as oscilações da agulha e evitar múltiplos saltos. O regime sub-amortecido é caracterizado por uma dinâmica muito complexa [53], sendo o regime de mais interesse para este modelo.

Um trabalho realizado por Socoliuc *et. al* [52] utilizando este modelo (Fig. 3.3) mostra a comparação entre resultados experimentais para diferentes valores de carga comparado com simulações da Eq 3.13 para diferentes valores de  $\tilde{U}_0$  (corrugação efetiva). O comportamento qualitativo é o mesmo, e interessante, o comportamento do movimento adere-desliza e sua histerese, se tornam menos evidente conforme a carga (ou  $\tilde{U}_0$ ) diminui. Estes resultados são muito relevantes, pois sugerem um meio de controlar o atrito em nanoescala sem o uso de lubrificantes, e enfatizam a força do modelo de Tomlinson na descrição de dinâmicas de atrito.

Fusco *et. al* [54] desenvolveram o que é provavelmente o trabalho mais complexo envolvendo este modelo. Eles simularam um floco de grafite (representando uma ponta de teste) deslizando sobre uma rede de grafite. Neste modelo em  $3D$  eles extraem a força de atrito e a corrugação efetiva entre o floco e o potencial do substrato. Além de recuperar o movimento

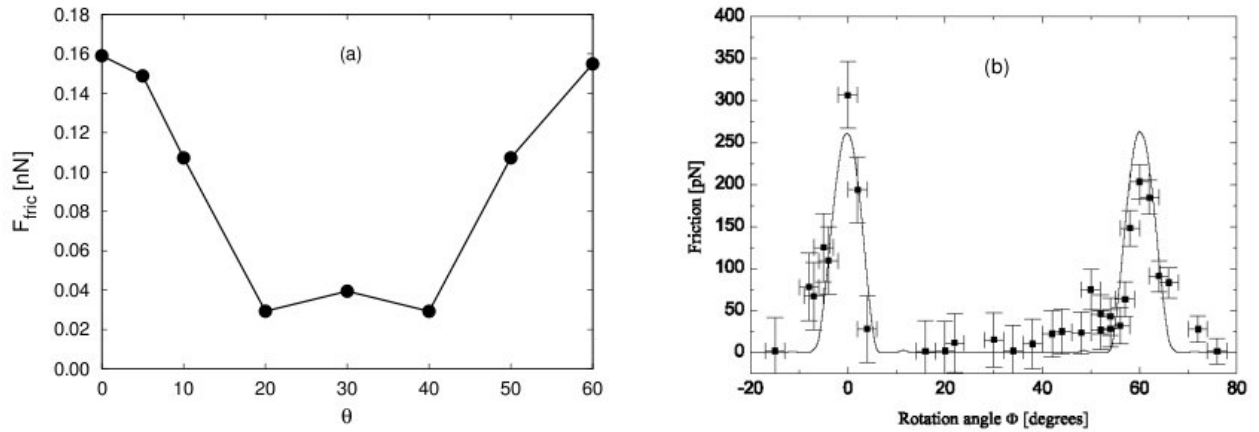


Figura 3.4: Dependência da força de atrito com a rotação do ângulo  $\theta$  no floco de grafite. Resultados de simulações de Fusco *et. al* [54] estão plotados em (a). A força de atrito tem máximos para ângulos em  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 60^\circ$ . Em (b) resultados de um trabalho experimental para o mesmo sistema [55]. Super atrito acontece quando o floco e o substrato estão comensurados: parâmetro de rede iguais.

adere-desliza e o comportamento de histerese, um dos resultados mais relevantes é uma comparação (ver Fig. 3.4) com um trabalho experimental onde foi analisado o efeito da direção angular do floco no deslizamento [55]. Pode-se observar os dois picos (super atrito) para valores iguais da direção angular nos dois trabalhos.

### 3.5 Modelo de Frenkel-Kontorova

O modelo de Frenkel-Kontorova é um dos modelos mais simples e ricos da mecânica clássica. A não linearidade deste modelo pode resultar na integral exata da equação de sine-Gordon que admite sólitons topológicos (fonôns, *kinks*) e dinâmicos (*breathers*), ou na importante equação de teoria estocástica, o mapa de Taylor-Chirikov, em que envolve problemas como estruturas de fractais, transições de estados comensurados-incomensurados, comportamento tipo vidro, etc. Este modelo descreve deslocamentos e *crowdions* (defeito na estrutura cristalina) em sólidos, domínio de barreiras, junções de Josephson, moléculas biológicas e superfícies cristalinas [56].

Um esboço do modelo é apresentado na Fig. 3.5. Ele é formado por uma cadeia de átomos que interagem entre si através de uma força harmônica do tipo :

$$F_h = x_{j-1} + x_{j+1} - 2x_j. \quad (3.15)$$

Esta cadeia de átomos, interage com um potencial do substrato do tipo sinusoidal. Adicionando um termo relativo ao atrito,  $-\gamma v_j$ , e uma força externa  $F$  pode-se obter a equação de movimento:

$$m\ddot{x}_j + m\eta \dot{x}_j = x_{j-1} + x_{j+1} - 2x_j - \varepsilon_0 \sin(x_j) + F \quad (3.16)$$

com condições de contorno periódicas:

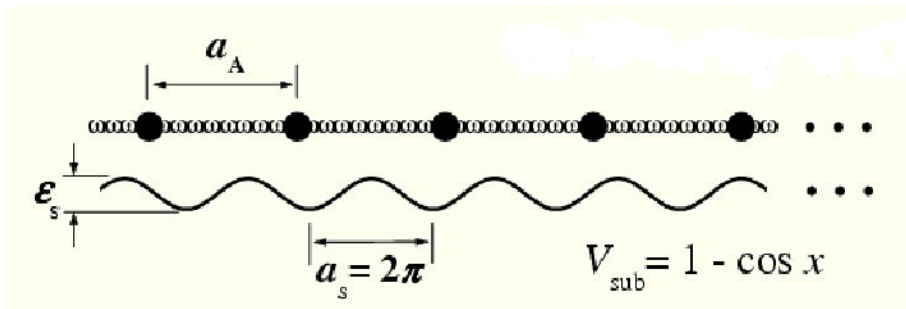


Figura 3.5: Esboço do modelo Frenkel-Kontorova.

$$x_{j+N} = x_j + 2\pi M, \quad (3.17)$$

com  $N$  = número de partículas da cadeia e  $M$  = um número inteiro qualquer. Estas condições implicam que a média da densidade de partículas  $1/c$  é constante, logo:

$$c = 2\pi \frac{M}{N}, \quad (3.18)$$

por causa da simetria,  $c$  está restrito a  $[0, \pi]$ . Vários trabalhos foram efetuados utilizando a equação acima e o atrito como foco, entre eles: no regime super-amortecido para grande  $N$  [57–60]; no limite com amortecimento e força externa igual a zero [61]; no regime sub-amortecido para pequeno  $N$  [62, 63]; no regime sub-amortecido generalizado com  $N$  grande e  $c$  próximo de 0 e  $\pi$  [64]. Porém o trabalho fundamental mais relevante é o de Strunz e Elmer [65]. Este trabalho difere apenas no fato que  $c$  não está restrito a valor algum em relação aos valores estudados em [64]. Eles descobrem que a Eq 3.16 tem soluções estáveis e instáveis, descrevendo respectivamente dois tipos de estados de deslizamentos regulares: estados de deslizamento uniforme e estados de deslizamento não uniformes. A Fig. 3.6 exibe estes estados. A curva característica de força versus velocidade mostra soluções estáveis e instáveis. Macroscopicamente, esta curva teria caráter linear do tipo  $F = \gamma v$ . Porém, ressonância da cadeia de adátomos para certas velocidades de deslizamento resultam na formação de fônons e conseqüentemente picos na curva característica.

### 3.6 Modelo de Lennard-Jones

A diferença principal deste modelo em relação ao modelo de FK é que este último se destina a simulações em sistemas sem potenciais específicos, ou seja, potenciais harmônicos, enquanto o LJ é usado em trabalhos teóricos com potenciais específicos, obtendo resultados mais similares aos estudos experimentais, como os obtidos na MCQ.

A equação diferencial que determina a posição da  $i$ -ésima partícula, no modelo de LJ é:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} - m \boldsymbol{\eta}_e \frac{d \mathbf{r}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{\partial V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{f}_i + \mathbf{F}_{ext}, \quad (3.19)$$

onde  $m$  é a massa dos adátomos e  $\boldsymbol{\eta}$  é a matriz dos coeficientes de atrito, que pode ser descrita

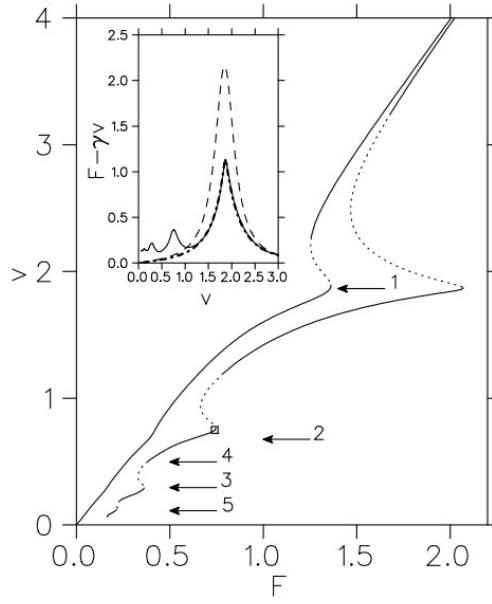


Figura 3.6: Curva característica de força versus velocidade. Linhas sólidas (pontilhadas) representam soluções estáveis (instáveis). O gráfico menor representa soluções analíticas encontradas. As setas indicam picos de ressonância [65].

por:

$$\eta_e = \begin{pmatrix} \eta_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

$V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  equivale ao potencial de interação entre os  $i$ -ésimos e  $j$ -ésimos adátomos. Neste caso, o potencial de Lennard-Jones vale:

$$V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^6 \right]. \quad (3.21)$$

$\mathbf{F}_{ext}$  é a força externa aplicada.  $\mathbf{f}_i$  é a força estocástica que simula os movimentos de vibração do substrato, as flutuações térmicas e, utilizando a abordagem de Langevin:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f}_i(t) \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{f}_i(t), \mathbf{f}_j(t') \rangle &= 2m\eta k_B T \delta(t - t') \delta_{i,j}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

$U(\mathbf{r}_i)$  é o potencial resultante da interação dos adátomos com o substrato, que na sua forma mais genérica pode se escrever na forma proposta por Steele [66]:

$$U(\mathbf{r}_i) = U_0(z) + U_1(z) \sum_{j=1}^n \cos(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_i), \quad (3.23)$$

onde  $\mathbf{k}_j$  são os vetores recíprocos da rede. O primeiro termo em 3.23 descreve a interação média dos adátomos com o substrato e o segundo termo descreve a corrugação periódica. Expressões

para  $U_0(z)$  e  $U_1(z)$  foram deduzidos por Steele supondo que o potencial  $U(\mathbf{r}_i)$  seja a soma de potenciais de Lennard-Jones entre a primeira camada de adátomos e o substrato.

Usando este modelo, Cieplak *et al.* [40] estudaram um sistema parecido ao abordado por Krim *et al.* com a MCQ [29], só que para a relação  $Kr/Au$ . A forma do potencial de interação dos adsorvatos com o substrato é:

$$U(\mathbf{r}) = \varepsilon' \left[ U_0(z) + f U_1(z) \sum_{i=1}^3 \cos(k_i \cdot \mathbf{r}) \right], \quad (3.24)$$

onde  $k_i$  são os vetores de rede no plano de índices de Miller (111) no espaço recíproco e  $U_1(z)$  é dado por uma expressão calculada por Steel supondo a superfície composta por átomos que interagem através do potencial de LJ,

$$U_1(z) = \alpha \exp(-g_1 z) \sqrt{\frac{\pi}{2g_1 z}} \left[ \frac{\sigma_{Kr/Au}^6}{30} \left(\frac{g_1}{2z}\right)^5 - 2 \left(\frac{g_1}{2z}\right)^2 \right], \quad (3.25)$$

onde  $\alpha = 4\pi\varepsilon_{Kr/Au}A^6/\sqrt{3}$  ( $A$  é amplitude do potencial utilizado por Krim *et al.*) com  $\varepsilon_{Kr/Au}/\varepsilon_{Kr} = 1.19$ ,  $g_1 = 4\pi/\sqrt{3}$  e  $\sigma_{Kr/Au}/\sigma_{Kr} = 0.97$ , sendo  $\varepsilon_{Kr}$  e  $\sigma_{Kr}$  os parâmetros de LJ no caso do  $Kr$ . Com este modelo, Cieplak *et al.* [40] conseguiram reproduzir os resultados experimentais obtidos por Krim *et al.*, ajustando o parâmetro  $f$  da equação 3.24. Eles esperavam que este parâmetro fosse aproximadamente 0.1 ou 0.2, dado que a modelagem da interação do substrato com os adátomos através do potencial de LJ não é apropriada (porque os elétrons do  $Au$  são não localizados). Porém a diminuição foi além do esperado, e o resultado obtido,  $f = 0.03$ , não pode ser explicado.

Além de reproduzir os resultados experimentais de Krim *et al.*, Cieplak *et al.* estudaram o efeito do estado do adsorvato sobre o atrito. Descobriram que, quando este se encontra no estado líquido, o atrito do  $Kr$  é maior do que na fase sólida (Fig. 3.7). Simultaneamente, eles estudaram o efeito da corrugação no substrato. Como era esperado, observaram que, no caso de grande corrugação, o sistema experimentou atrito estático. Diminuindo esta corrugação, o atrito estático desaparecia. Este trabalho permitiu compreender os resultados obtidos por Krim *et al.*, porém provocou uma polêmica: segundo eles o atrito em nível nanoscópico teria sua origem nas interações fonônicas, contradizendo o afirmado no trabalho teórico de Persson.

Persson e Nitzan [42] estudaram por dinâmica molecular o sistema  $Xe/Ag(111)$ , com a finalidade de abordar os resultados experimentais obtidos por Krim *et al.* (ver Fig. 2.10). Para isto, eles utilizaram a seguinte equação para simular o potencial gerado pelos átomos do substrato:

$$U(\mathbf{r}) = E_B [e^{-2\alpha(z-z_0)} - 2e^{-\alpha(z-z_0)}] + U_o [2 - \cos(\frac{2\pi}{a}x) - \cos(\frac{2\pi}{a}y)] e^{-\alpha(z-z_0)}, \quad (3.26)$$

onde  $\alpha$  está relacionado à frequência de ressonância de vibração perpendicular dos átomos do substrato ( $\omega \approx 22 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $E_B$  é a energia de ligação do sistema  $Xe/Ag(111)$  ( $E_B \approx 0.23$ ).

Usando o método mais usual para o cálculo do coeficiente de atrito em regimes lineares, ou seja,  $F/v$ , eles estudaram o efeito da cobertura<sup>1</sup> sobre o referido coeficiente. Observaram que, no caso de uma camada completa de átomos de  $Xe$  (68/144), o coeficiente de atrito total é

<sup>1</sup>cobertura  $\theta = N/M$ ;  $N$  e  $M$  são respectivamente o número de partículas no adsorvato e no substrato.



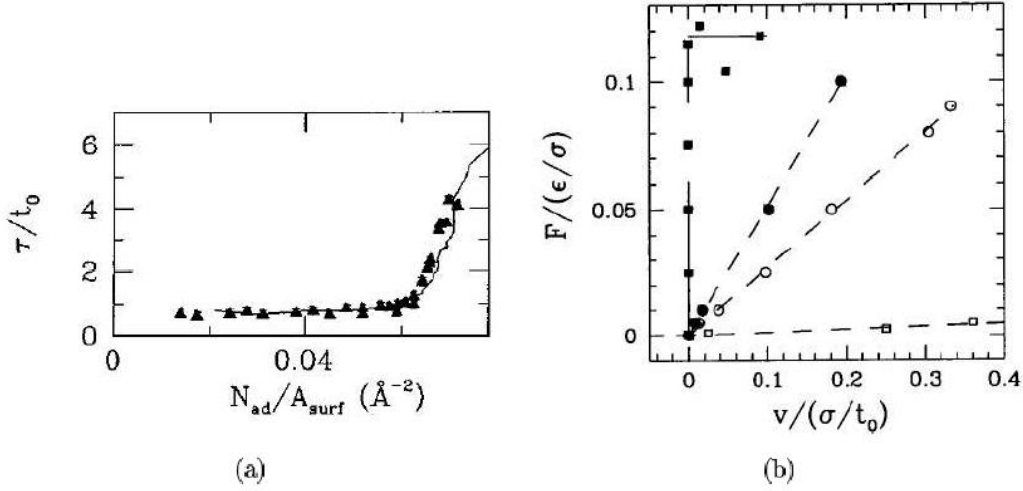


Figura 3.7: (a) Resultados da simulação (triângulos) realizada por Cieplak *et al.* [40]. A curva contínua representa o resultado experimental obtido por Krim *et al.*. Os dados foram todos divididos por  $1000t_0$  (tempo característico) a fim de ajustar a curva experimental. (b) Relação entre  $v$  e  $F$  para diferentes comensurações do sistema ( $\sigma = 1.12r_0$ ,  $t_0 = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ ). Na figura, os círculos cheios representam o sistema no estado líquido e os círculos abertos o estado sólido; quadrados cheios para estados de alta corrugação, e quadrados vazios para estados de baixa corrugação.

praticamente igual ao coeficiente de atrito *ad-hoc* ( $\eta_e/\eta_t = 0.98 \pm 0.04$ ). Já no caso em que se tem duas camadas de átomos de *Xe*, eles obtiveram que o coeficiente de atrito total é 20% maior que o valor *ad-hoc* ( $\eta_e/\eta_t = 0.83 \pm 0.02$ ). Ou seja, embora estes resultados fossem totalmente compatíveis com os trabalhos teóricos, o impasse continuava.

Tomassone *et al.* [67] também estudaram o sistema *Xe/Ag* (111). Eles simularam o potencial gerado pelo substrato da mesma forma que Cieplack *et al.*, utilizando as equações 3.24 e 3.25. A fim de determinar o coeficiente de atrito total experimentado pelos adátomos, Tomassone *et al.* aplicaram a mesma força a todos os adátomos por aproximadamente  $100t_0$  (onde  $t_0 = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$ ). Imediatamente após transcorrido este tempo, a força externa era retirada do conjunto de partículas, juntamente com o termostato externo, o que resulta num decaimento exponencial da velocidade do centro de massa, cujo expoente é o inverso do coeficiente de atrito total experimentado pelos adátomos.

Além deste método eles utilizaram outro no qual não era aplicada força externa, baseados na lei de impedância de Drude-Darcy. A autocorrelação de velocidades,

$$C(t-t') = \frac{\langle v_x(t) v_x(t') \rangle}{\langle v_x(0) \rangle}, \quad (3.27)$$

tem um comportamento exponencial, cujo expoente é o inverso do coeficiente de atrito ou do tempo característico,

$$C(t-t') = \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right).$$

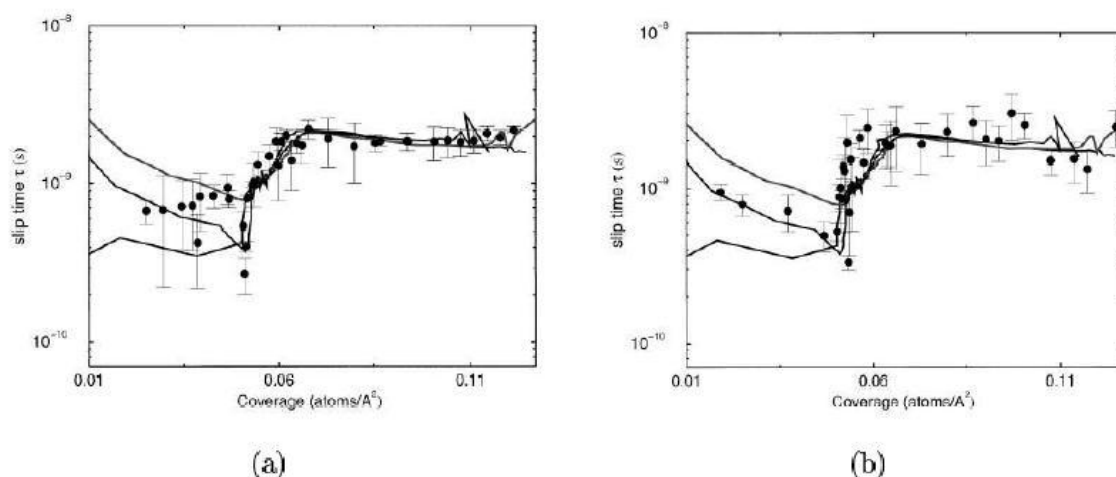


Figura 3.8: Tempo de deslizamento (em segundos) contra a cobertura do substrato (em unidade do número de partículas por área), como obtido por Tommasone *et al.* [67] utilizando o (a) método de relaxação da velocidade e (b) o método de autocorrelação de velocidades. As linhas em ambos gráficos são resultados experimentais obtido por Krim *et al.*

Diferentemente do resultado obtido por Persson e Nitzan, eles conseguiram reproduzir os resultados experimentais de Krim *et al.* com ambos os métodos. A consequência principal (Fig. 3.8) deste trabalho foi, que ao se retirar o termostato no primeiro método, o resultado está livre da ação da contribuição eletrônica, que é levada em consideração através do coeficiente  $\eta_e$ . Desta forma, eles evidenciam o papel principal desempenhado pela contribuição fonônica ao atrito total e contradizem diretamente o exposto por Persson e Nitzan.

Liebsh *et al.* [68] também estudaram o sistema  $Xe/Ag(111)$  simultaneamente ao sistema  $Xe/Ag(100)$ . Para isto utilizaram o mesmo potencial do substrato utilizado por Persson e Nitzan (porém com foco no atrito fonônico). Eles obtiveram para estes sistemas a dependência quadrática de  $\eta_{ph}$  com  $u_0$ , resultados previsto por diferentes pesquisas prévias. Além disto, eles observaram que a topologia adotada pelos adsorvatos em relação ao substrato, modifica o valor do coeficiente do atrito medido: para um mesmo conjunto de parâmetros era possível obter dois valores diferentes para o coeficiente de atrito. Contudo eles não foram capazes de reproduzir os resultados experimentais de Krim *et al.* Eles argumentaram que a razão disto poderia ser o valor utilizado para a corrugação do substrato. Um fato interessante que surge ao se comparar os resultados obtidos por Persson e Nitzan, com os obtidos por Liebsh *et al.* é que mesmo utilizando sistemas iguais, os resultados foram muito diferentes. Por exemplo, Persson e Nitzan utilizando  $\eta_e = 0.62 ns^{-1}$ , obtiveram que  $\eta_{ph} \approx 0.001 ns^{-1}$ , enquanto que Liebsh *et al.* obtiveram  $\eta_{ph} = 0.3 ns^{-1}$ . A razão de tamanha divergência pode estar na sensibilidade do atrito fonônico com a rotação relativa da camada.

Torres *et al.* [69] obtiveram resultados mais gerais para a dependência do atrito fonônico com a comensuração do substrato. Os mais relevantes são que a variação do coeficiente de atrito fonônico é sempre de caráter quadrático frente a amplitude da corrugação do substrato, e que a função entre este coeficiente e a comensuração é uma função não-trivial, como demonstrado na Fig 3.9.

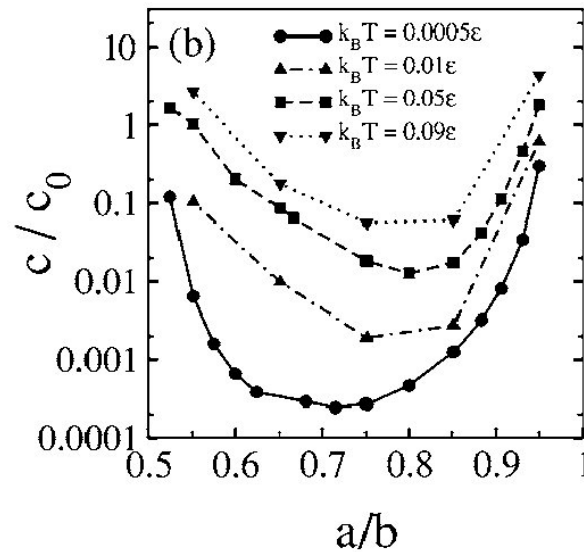


Figura 3.9: Resultado obtido por Torres *et al.* em que pode-se observar que o coeficiente de atrito fonônico depende com uma função não-trivial frente a diferentes comensurações [69].

### 3.7 Dímero e Atrito

Os trabalhos teóricos de atrito nanoscópico encontram-se divididos em 3 grandes áreas, cada uma formada por sistemas distintos: a primeira e maior de todas é a de cadeias atômicas deslizando sobre um substrato. Modelos de FK e LJ executam bem seu papel, com resultados mais gerais que simulam superfícies deslizando umas sobre as outras. Existe diversos resultados experimentais em que se pode basear a construção de modelos para comparar a validade dos mesmos. A segunda área é a formada por um conjunto de adátomos, porém não uma cadeia, deslizando sobre um substrato (por exemplo: um *cluster*). Esta área é a mais indicada para explicar fenômenos experimentais envolvendo pontas de teste. A dificuldade gerada na construção do formato destes *clusters* e em como ocorre sua interação com o substrato acaba se revertendo em um menor número de publicações. A terceira área é a formada por objetos mínimos deslizando em substratos. A mais nova de todas, porém com um horizonte para ser desvendado, é a mais promissora atualmente. A física de um adátomo deslizando sobre um potencial periódico já foi exaustivamente analisada [14, 70], e será apresentada no próximo capítulo com o objetivo de familiarização com este tipo de estudo. O próximo passo lógico é estudar duas partículas interagindo por um potencial harmônico, um dímero. Existem pouco mais de uma dezena de trabalhos versando sobre esta área, todos realizados na última década.

Os primeiros trabalhos foram desenvolvidos para um dímero que desliza sobre um potencial periódico  $1D$ , em que além do movimento translacional é permitido ao dímero um movimento interno, o de vibração, dirigido por um potencial harmônico. O potencial que as partículas enxergam ao deslizar é dado por:

$$U_{sub}(x_1, x_2) = U_0 \left[ 2 - \cos\left(\frac{2\pi x_1}{a}\right) - \cos\left(\frac{2\pi x_2}{a}\right) \right], \quad (3.28)$$

em que  $x_i$  representa a coordenada espacial da partícula  $i$ , ( $i = 1, 2$ ),  $2U_0$  é a barreira de difusão por partícula e  $a$  é o parâmetro de rede do substrato. O potencial harmônico entre as partículas do dímero é:

$$V(x_1, x_2) = \frac{K}{2}(x_2 - x_1 - l)^2, \quad (3.29)$$

em que  $K$  é a constante da mola, e  $l$  é a distância de equilíbrio da mola. Utilizando a abordagem de Langevin para adicionar um termo referente a flutuações térmicas  $f$  mais a aplicação de uma força externa  $F$ , a equação de movimento do dímero fica:

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 + m\eta\dot{x}_1 &= K(x_2 - x_1 - l) - \frac{2\pi U_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi x_1}{a}\right) + f_1 + F \\ m\ddot{x}_2 + m\eta\dot{x}_2 &= K(x_1 - x_2 - l) - \frac{2\pi U_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi x_2}{a}\right) + f_2 + F \end{cases}, \quad (3.30)$$

em que  $m$  é a massa de cada partícula. É conveniente reescrever a equação de movimento em unidades adimensionais através da introdução de um tempo característico:

$$\tau = \frac{a}{2\pi} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^{1/2}, \quad (3.31)$$

e definindo:

$$\begin{aligned} \tilde{x} &= \frac{2\pi}{a} x, & \tilde{t} &= \frac{t}{\tau}, & \tilde{\eta} &= \eta \tau, & \tilde{U}_0 &= \frac{U_0}{k_B T} \\ \tilde{f} &= \frac{a}{2\pi k_B T} f, & \tilde{F} &= \frac{a}{2\pi k_B T} F, & \tilde{l} &= \frac{2\pi}{a} l, & \tilde{K} &= \frac{a^2}{4\pi^2 k_B T} K. \end{aligned}$$

De agora em diante usaremos apenas estas coordenadas adimensionais, omitindo o til por simplicidade. É útil introduzir a coordenada do centro de massa (translacional) e a coordenada interna (radial), definidos por:

$$x_{CM} = (x_1 + x_2)/2, \quad x_r = x_2 - x_1 - l \quad (3.32)$$

A Eq. 3.30 fica:

$$\begin{cases} \ddot{x}_{CM} &= -\eta\dot{x}_{CM} - U_0 \cos((x_r + l)/2) \sin x_{CM} + f_{CM} + F \\ \ddot{x}_r &= -\eta\dot{x}_r - 2kx_r - 2U_0 \sin((x_r + l)/2) \cos x_{CM} + f_r \end{cases}, \quad (3.33)$$

Pode-se notar que as coordenadas da Eq. 3.33 estão acopladas, e que transferências de energia podem ocorrer entre os graus de liberdade. Fusco *et al.* [71] simularam numericamente estas equações (porém  $f_{CM,r}, F, \eta = 0$ ), e o acoplamento é comprovado como pode-se notar na Fig. 3.10. Está representada a comparação entre as coordenadas do centro de massa e radial e também do potencial de interação entre as partículas do dímero FK (esquerda) e LJ (direita). Para o caso de LJ, tem-se o seguinte potencial de interação:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.34)$$

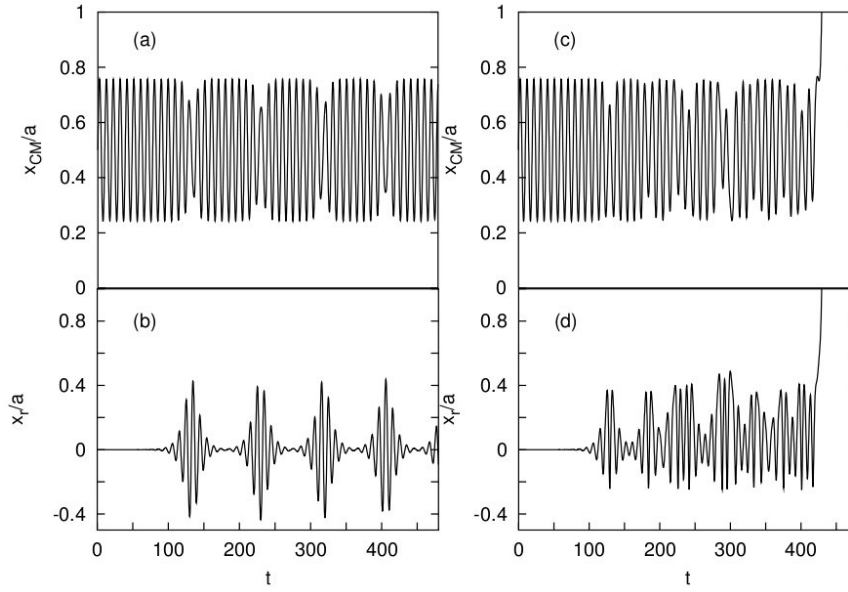


Figura 3.10: Simulações numéricas da equação de movimento do dímero para um potencial de interação harmônico (a)-(b), e LJ (c)-(d). O movimento da posição do *CM* (superior) e da coordenada interna (inferior) estão representados no eixo vertical. Parâmetros utilizados são  $U_0 = 0.6$ ,  $K = 0.05$  e  $v_0 = 1.12$  para o potencial harmônico. Os parâmetros para o potencial de LJ foram escolhidos de acordo com Eq. 3.35:  $\sigma \simeq 5.598$  e  $\varepsilon \simeq 0.0274$  [71].

em que  $r \equiv |x_2 - x_1|$  e o corte está em  $r = 2.5\sigma$ . Para se recuperar a interação harmônica próxima de um mínimo, é imposta uma distância de equilíbrio igual a distância de equilíbrio da mola e a segunda derivada de  $V_{LJ}$  igual a constante da mola:

$$\begin{cases} r_{min} & = \sqrt[6]{2\sigma} = l \\ \left. \frac{d^2 V_{LJ}}{dr^2} \right|_{r=r_{min}} & = \frac{24\varepsilon}{\sigma^2} \left[ \frac{26}{\sqrt[3]{128}} - \frac{7}{\sqrt[3]{16}} \right] = K \end{cases} \quad (3.35)$$

Quando a coordenada interna é zero, a posição do centro de massa realiza vibrações porque o potencial do substrato é do tipo senoidal. Quando a coordenada interna assume valores diferentes de zero pode-se notar a diminuição dessas oscilações, evidenciando assim o acoplamento para os dois tipos de potenciais. No caso do LJ, quando as partículas ficam muito próximas ocorre a dissociação entre elas, refletindo o aumento da posição do centro de massa e da coordenada radial, pois apenas uma partícula se movimenta.

Gonçalves *et al.* [72] estudaram o dímero para o caso de amortecimento somente adicionado na coordenada interna,  $F = 0$ ,  $T = 0$  e com  $v_0 \neq 0$ , ou seja, lançando o dímero no substrato. Calculando a velocidade do *CM* para cada instante de tempo, obtiveram que a velocidade do *CM* do dímero decaía como demonstrado na Fig. 3.11. Os autores propuseram uma lei de potências para descrever esta queda. A proposta foi que com  $\frac{dv}{dt} = -\eta v^{-\alpha}$  fosse possível descobrir  $\alpha$  e  $\eta$  e assim descrever uma solução analítica para o sistema. Na Fig. 3.12 e Fig. 3.13 estão apresentados os resultados para determinar respectivamente  $\alpha$  e  $\eta$ . O método da Fig. 3.12 consistiu em calcular o tempo de parada do dímero  $t_s$  para diferentes velocidades iniciais  $v_0$ .

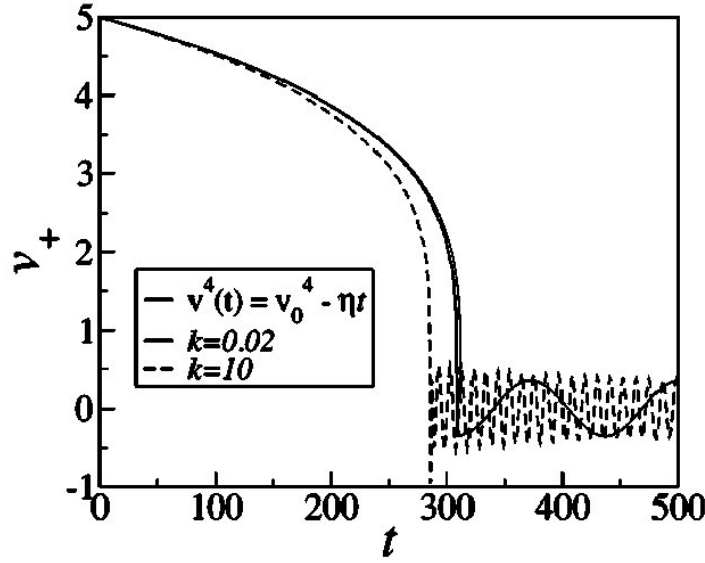


Figura 3.11: Comparação entre a solução analítica (linha contínua sem oscilações) encontrada e simulações numéricas (linha pontilhada,  $K = 10$ , e linha contínua com oscilações,  $K = 0.02$ ) em relação a evolução temporal da velocidade do CM. Amortecimento aplicado apenas na coordenada interna, mostrando acomplamento entre as duas coordenadas [72].

Os diferentes conjuntos de pontos representam diferentes coeficientes de atrito  $\gamma$  (para Fusco *et al.*  $\eta$ ). A partir desses resultados foi possível determinar  $\alpha$  com boa precisão. Na Fig. 3.13, calculando a variação de  $\eta$  frente a mudanças de  $a/b$ , onde nos trabalhos de Gonçalves *et al.*:  $a =$  comprimento de equilíbrio do dímero (para Fusco *et al.*  $= l$ ) e  $b =$  comprimento de onda do substrato (para Fusco *et al.*  $= a$ ), obteve-se uma curva de caráter senoidal.

A partir destes resultados foi possível escrever:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\gamma}{2} \left(\frac{u_0}{m}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi a}{b}\right) \frac{1}{v^3}. \quad (3.36)$$

Para comprovar estes resultados, um cálculo analítico foi desenvolvido. Reescrevendo a coordenada vibracional  $\xi$  em uma nova escala, pode-se notar que as equações deste sistema podem ser descritas como as do oscilador harmônico amortecido e forçado:

$$\ddot{\xi} + \gamma \dot{\xi} = \sum_i A_i \cos \omega_i t, \quad (3.37)$$

cujo comportamento é muito bem conhecido dos livros básicos de física. Relacionando duas quantidades, onde a primeira é a taxa segundo a qual a dissipação de energia que ocorre na coordenada interna (vibração), proveniente do movimento do centro de massa:

$$2m\gamma \left(\frac{dx_-}{dt}\right)^2 = 2m\gamma \left(\frac{a}{2}\right)^2 \sum_i \left(\frac{d\xi_i}{dt}\right)^2, \quad (3.38)$$

e a segunda a razão com que a coordenada interna ganha energia através da energia cinética do centro de massa:

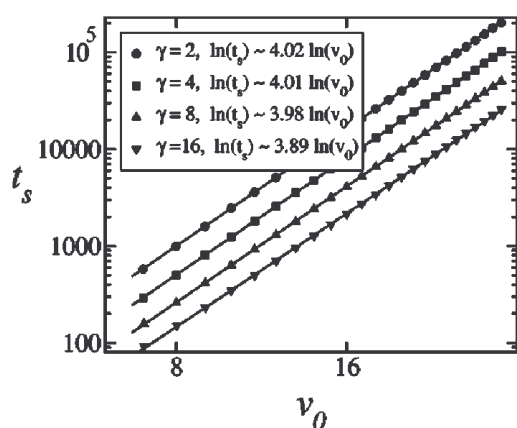


Figura 3.12: Determinação de  $\alpha$ .

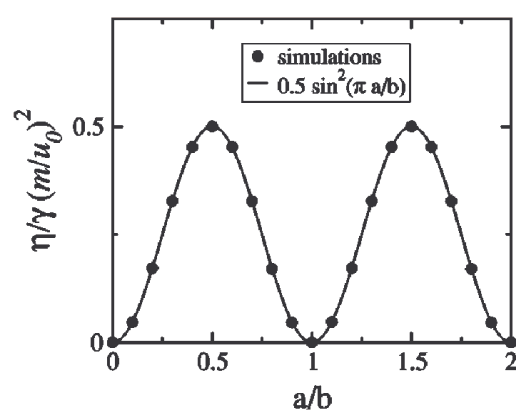


Figura 3.13: Determinação da variação de  $\eta$  frente a comensuração  $a/b$ .

Determinação da quantidade  $\alpha$  e da variação de  $\eta$  em relação a  $a/b$  por Gonçalves *et al.* [72].

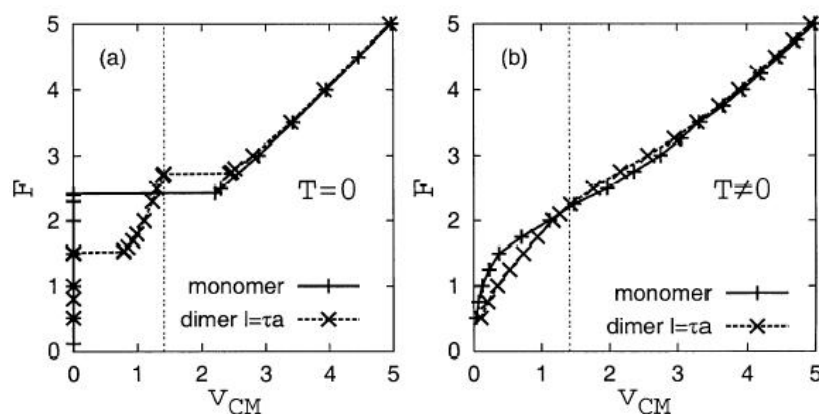


Figura 3.14: Comparação entre as curvas características entre um monômero e um dímero. (a)  $T = 0$ , (b)  $T \neq 0$  [73].

$$-2mv \left( \frac{dv}{dt} \right), \quad (3.39)$$

e, sabendo que  $\omega_a = 2\frac{\pi v(t)}{b}$ , onde  $\omega_a$  é a frequência com que o dímero “enxerga” os períodos do potencial, chega-se à Eq. (3.36).

Fusco *et al.* [73] investigaram a difusão de adátomos e dímeros num substrato unidimensional com e sem influência da temperatura. As equações resolvidas são as Eqs. (3.33). O principal resultado é apresentado na Fig. 3.14. A comparação das curvas características entre o adátomo e o dímero mostram que, com a temperatura nula, existe o comportamento de biestabilidade para o dímero. O comportamento das coordenadas é representada na Fig. 3.15, em que (a) e (b) representam o dímero num estado em que o acoplamento não está ativado, e (c) e (d) representam o dímero num estado em que ele está ativado.

Após estes trabalhos ficou evidente que na dinâmica de um dímero existe uma variedade de

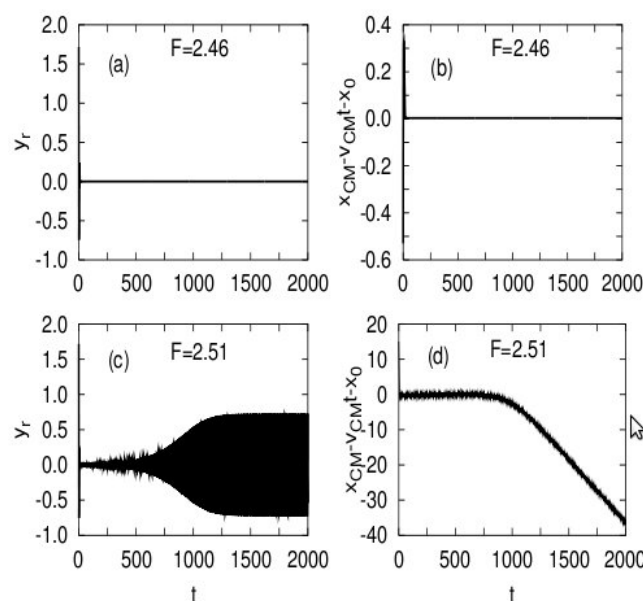


Figura 3.15: Movimento interno e do CM do dímero para  $l = a$ , com condição inicial  $x_2 - x_1 = 1.27a$ , para diferentes valores de força externa.  $x_r$  é mostrado em (a) e (c), enquanto que o desvio de  $x_{CM} - x_0$  de  $\langle v_{CM} \rangle t$  é plotado em (b) e (d). A saturação do aumento de  $x_r$  em (c) é devido ao fato de que  $v_{CM}$  não é constante, mas ela decai durante o movimento, como pode ser observado em (d) [73].

efeitos relativos ao atrito que não se pode imaginar antes de resolver as equações de movimento numericamente. Estes resultados se refletem em efeitos não lineares, dirigindo a atenção por quais parâmetros do sistema estes efeitos são comandados. A importância da comensuração, razão entre a distância de equilíbrio e o parâmetro de rede do substrato frente ao atrito, já havia sido observada para uma cadeia de átomos, como pode-se notar na Fig. 3.6. Dependendo do sistema em questão, certos valores de comensuração permitem o sistema entrar num estado de ressonância, representando a ativação do acoplamento entre os graus de liberdade que resulta nos efeitos não lineares observados.

Gonçalves *et al.* estudaram como a comensuração afeta os efeitos não lineares em um dímero. Nas equações de movimento existe força externa, amortecimento nas duas coordenadas e  $T = 0$  para os resultados que serão citados [74]. No trabalho viu-se que com diferentes valores de  $a/b$  as curvas características do dímero são diferentes, mostrando a relevância deste parâmetro. Pode-se observar que, quando  $a/b = 1$ , o atrito experimentado pelo dímero é menor do que o regime de  $a/b = 0.5$  (ver Fig. 3.16).

Outros resultados obtidos foram o comportamento de bi-estabilidade e histerese (Fig. 3.17), já evidenciados em [73], que acontece com o sistema quando a força externa é aplicada a partir de um valor inicial nulo até um valor máximo, retornando para zero. Sabe-se que a frequência natural de oscilação de um dímero  $\omega_n$  e a frequência com que ele enxerga os máximos do potencial  $\omega_a$  são:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{2K}{m}}, \quad \omega_a = \frac{2\pi v_{CM}}{a}, \quad (3.40)$$

e portanto, quando  $\omega_n = \omega_a$ , o dímero desliza com vibração próxima da natural. Ocorre uma



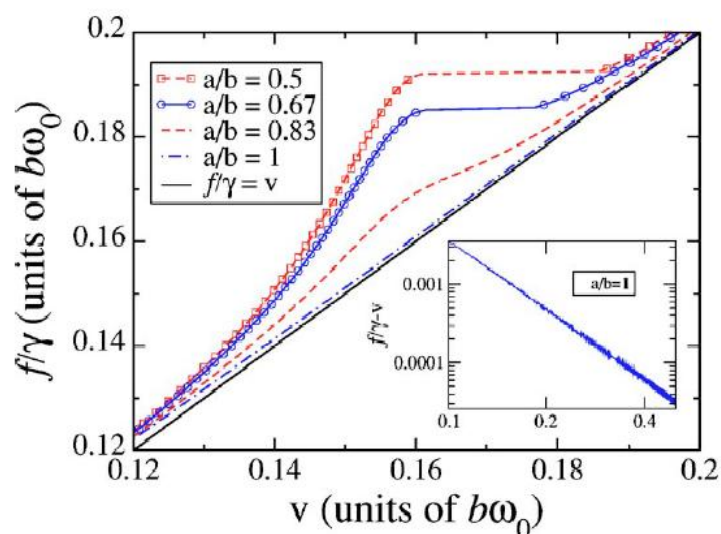


Figura 3.16: Relação de velocidade e força, obtida por simulações numéricas para diferentes valores de  $a/b$  ( $a$  = comprimento de equilíbrio do dímero,  $b$  = comprimento de onda do substrato) [74].

amplificação das vibrações devido ao efeito de ressonância, ativando o acoplamento vibra-translacional.  $\omega_a$  é controlada pela força externa aplicada ao sistema, e conforme está força se aproxima da de ressonância da frequência vibracional, energia é transferida da coordenada translacional para a coordenada vibracional. Portanto ao invés da velocidade do dímero aumentar quando a força externa aumenta (na vizinhança de ressonância), a velocidade radial aumenta, ocasionando as grandes vibrações. O mesmo vale quando a força externa diminuí nestas vizinhanças.

Em 2008 Tiwari *et al.* [75] descreveram uma solução analítica geral para os resultados numéricos obtidos em [72]. Se o coeficiente de atrito  $\gamma$  é muito grande, a solução analítica encontrada naquele trabalho não é equivalente com as simulações numéricas. Portanto, a Equação (3.36) não pode ser usada para descrever qualquer caso daquele sistema. Uma solução para esse sistema, mais geral e sem simplificações foi obtida neste trabalho:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\gamma}{2} \left(\frac{u_0}{m}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi a}{b}\right) \frac{v}{\left[v^2 - \left(\frac{b\omega_0}{2\pi}\right)^2\right]^2 + \left(\frac{b\gamma}{2\pi}\right)^2 v^2} \quad (3.41)$$

A partir desta solução mais geral, pode-se observar na Fig. 3.18 três conjuntos de curvas para três valores diferentes de  $\gamma$ . Os três conjuntos são: cálculos numéricos, solução proposta antiga, e solução proposta generalizada. Pode-se observar que a nova solução proposta nesse trabalho satisfaz as equações com muita precisão, não importando o valor de  $\gamma$ .

Vários outros trabalhos para dímeros focando o atrito foram desenvolvidos:

- Modelos 2D: simulação de uma dinâmica compacta de dímeros rígidos em duas dimensões sobre o efeito da força gravitacional, sujeitos a agitações horizontais e verticais [76]; simulação da difusão de um dímero em uma superfície cristalina em função da temperatura [77].

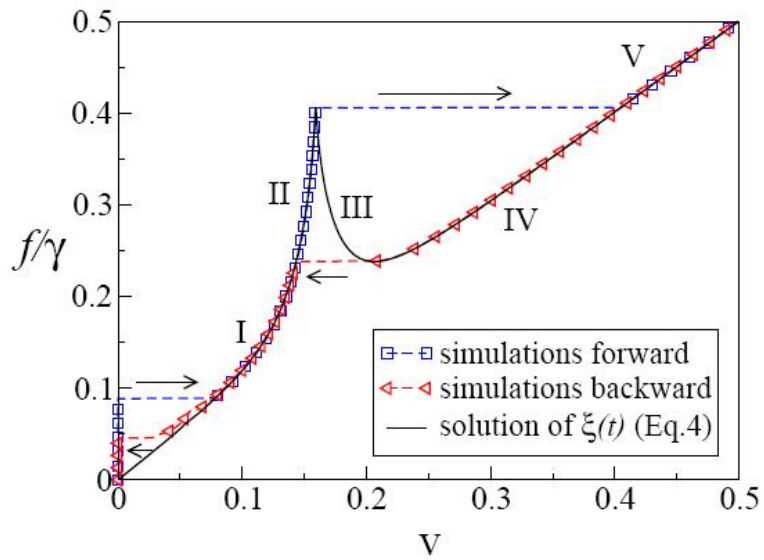


Figura 3.17: Histerese e bi-estabilidade obtidas com força externa indo e vindo na vizinha em que valores de  $\omega_n \approx \omega_a$  [74].

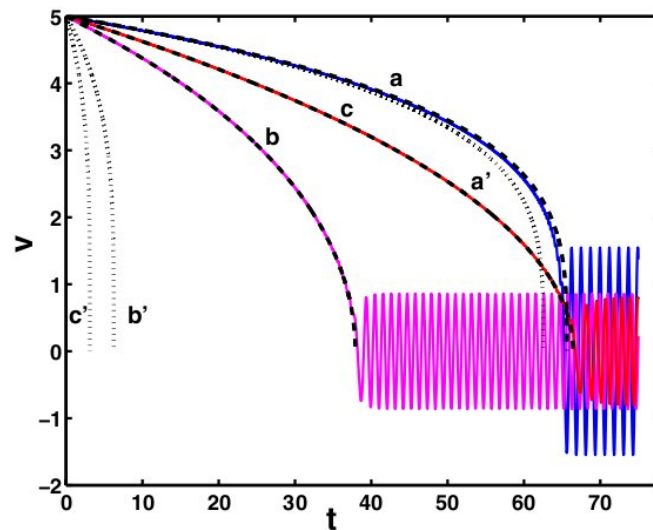


Figura 3.18: Comparações entre as simulações numéricas (linhas oscilantes), as soluções propostas antigas(a', b', c') e novas soluções(a, b, c) para três diferentes valores de  $\gamma, 5, 50, 100$  que são respectivamente usados nas curvas a,b e c [75].

- Mapeamento do potencial efetivo do substrato: simulações analisando a energia potencial efetiva de um dímero sobre uma superfície permitem identificar os caminhos relevantes para a difusão e acessos dos caminhos preferidos [78].
- efeito ratchet: simulações da dinâmica do dímero considerando que as partículas tem diferentes amortecimentos, resultando na quebra da simetria da dinâmica do sistema [79, 80].
- mecânica quântica: difusão quântica de um dímero [81].
- modelos reais 3D: resultados experimentais e numéricos na investigação da transição que surge quando uma esfera cristalina pura é dopada com uma concentração crescente de dímeros [82].
- rotação: simulações analisando o caráter rotante do dímero (tema desta tese) [83, 84].

## 3.8 Dinâmica Molecular

As equações de movimento de um adsorvato deslizando sobre um substrato em geral não tem solução analítica, levando à necessidade do recurso de simulações numéricas. Existem vários métodos computacionais usados para estudar o movimento de adsorvatos em superfícies, porém dinâmica molecular é o mais frutífero no que diz respeito à dinâmica. A dinâmica é calculada resolvendo as equações de movimento do sistema classicamente [85]. O hamiltoniano ou o langrangeano de um sistema físico juntamente com o espaço de fase do mesmo sistema são considerados variedades simpléticas [86, 87]. No campo da topologia simplética existe um elemento do conjunto das categorias com a natureza do isomorfismo, chamado de *simpletomorfismo*. Este elemento (função) é constituído pela característica de ser o *pullback* de qualquer função que pode ser aplicada nas variedades simpléticas, recuperando o valor anterior da mesma, conferindo assim uma reversibilidade geral para este campo. Em vista destes fatos, qualquer integrador numérico que tem como objetivo resolver as equações de movimento de um sistema clássico, deve possuir todas as características citadas antes, preservando a reversibilidade temporal das equações de movimento. Existem vários algoritmos simpléticos, e os utilizados nesta tese foram variações do algoritmo de Verlet [88, 89]: *velocity Verlet* e *leap frog*.

### 3.8.1 Velocity Verlet

O algoritmo *velocity Verlet* [90] computa a velocidade da partícula  $v(t + \Delta t)$  e a posição  $x(t + \Delta t)$  no tempo  $t + \Delta t$  da seguinte maneira:

$$\begin{cases} x(t + \Delta t) &= x(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)\Delta t^2}{2m} \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + \frac{(F(t) + F(t + \Delta t))\Delta t}{2m}, \end{cases} \quad (3.42)$$

em que  $\Delta t$  é um incremento muito pequeno em tempo,  $m$  é a massa da partícula e  $F(t)$  é a força total atuante na partícula no tempo  $t$ . Com a presença de uma força de atrito proporcional a  $v$ , a força atuante na partícula será de:

$$G(x, v) = F(x) - m\eta v \quad (3.43)$$

Para considerar forças dependentes de velocidades tem-se que fazer algumas mudanças na Eq. (3.42), que fica:

$$\begin{cases} x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \left( \frac{F(t)}{m} - \eta v(t) \right) \frac{\Delta t^2}{2} \\ v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{(F(t) + F(t + \Delta t))\Delta t - m\eta v(t) - m\eta v(t + \Delta t)}{2m}, \end{cases} \quad (3.44)$$

sabendo que:

$$v(t) = v(t) \left( 1 - \frac{\eta\Delta t}{2} \right) + \frac{F(t)\Delta t}{2m} \quad (3.45)$$

chega-se à:

$$\begin{cases} x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \left( \frac{F(t)}{m} - \eta v(t) \right) \frac{\Delta t^2}{2} \\ v(t + \Delta t) = \left( 1 + \frac{\eta\Delta t}{2} \right)^{-1} \left[ v(t) \left( 1 - \frac{\eta\Delta t}{2} \right) + \frac{(F(t) + F(t + \Delta t))\Delta t}{2m} \right], \end{cases} \quad (3.46)$$

### 3.8.2 Leap Frog

No algoritmo *leap frog* [91] as velocidades são primeiramente calculadas no tempo  $t + \frac{\Delta t}{2}$  e usadas para calcular as posições em  $x(t + \Delta t)$ :

$$\begin{cases} x(t + \Delta t) = x(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \\ v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F(t)\Delta t}{m}, \end{cases} \quad (3.47)$$

desta maneira, as velocidades saltam sobre as posições, e as posições saltam sobre as velocidades. As velocidades no tempo  $t$  podem ser aproximadas pela relação:

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[ v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \quad (3.48)$$

Reescrevendo a Eq. (3.47) para o caso de forças com dependência de velocidade:

$$\begin{cases} x(t + \Delta t) &= x(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \\ v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) (1 - \eta \Delta t) + \frac{F(t) \Delta t}{m}, \end{cases} \quad (3.49)$$

O algoritmo de *leap frog* é matematicamente igual ao velocity Verlet, porém necessita de um passo a mais para recuperar a velocidade no mesmo intervalo de tempo em que a posição da partícula se encontra. Porém, como será explicado na próxima seção, a inclusão de flutuações térmicas pelo método de Langevin em algoritmos simpléticos é muito mais simples quando a atualização da posição é independente da força. Desta forma, para descrever casos com temperatura, este foi o algoritmo utilizado.

### 3.9 Dinâmica de Langevin

Considere o movimento de um adátomo sobre um substrato 1D. Em princípio, deveríamos considerar não apenas o movimento do adátomo, mas também os dos átomos formando o substrato, que interagem entre si com um potencial  $V$  (interação de 2 corpos), como por exemplo o harmônico. Chamando de  $U$  a interação dos adátomos com cada partícula do substrato, o conjunto de equações para a coordenada  $x$  do adátomo e as coordenadas  $x_i$  dos átomos do substrato fica:

$$\begin{cases} m\ddot{x} &= -\frac{\partial U}{\partial x} \\ m\ddot{x}_i &= -\frac{\partial U}{\partial x_i} - \frac{\partial V}{\partial x_i} \quad i = 1, N \end{cases} \quad (3.50)$$

Temos  $N + 1$  equações e resolve-las consumirá muito tempo se  $N$  for grande. Contudo, em problemas de difusão superficial, estamos normalmente interessados na dinâmica do adsorvato, e não no movimento dos átomos do substrato. Portanto, a solução natural deste problema é a integração de todos graus de liberdade do substrato na equação de movimento, restando apenas uma equação efetiva para o adátomo. Está é a base da abordagem de Langevin para o estudo de difusão superficial [92, 93]. Neste tratamento, os átomos do substrato estão congelados e suas posições de equilíbrio e vibrações são tratadas efetivamente como um banho térmico acoplado no adsorvato. Desta maneira, efeitos térmicos estão automaticamente inclusos. Portanto, no caso de um adátomo difundindo num potencial periódico, a generalização da Eq. (3.9), equação de Langevin é [70]:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\eta \frac{dx}{dt} = -\frac{2\pi U_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + F + f(t). \quad (3.51)$$

O termo  $f(t)$  na Eq. (3.51) é uma força estocástica e randômica atuando na partícula e satisfazendo as condições:

$$\langle f(t) \rangle = 0 \quad (3.52)$$

$$\langle f(t)f(0) \rangle = 2m\eta k_B T \delta(t) \quad (3.53)$$

em que  $\langle \bullet \rangle$  denota a média do ensemble,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Uma força estocástica que obedece as Eqs. (3.52) (3.53) é chamada de ruído branco. Esta força estocástica surge do acoplamento não adiabático entre o adátomo e as excitações eletrônicas e vibracionais do substrato. Este acoplamento leva à flutuações na energia e no momentum do adátomo como também no amortecimento seu movimento. Assim, o banho térmico transfere energia através da força estocástica  $f$  de forma aleatória, em que ela é removida via canais de dissipação representados pelo termo de amortecimento  $m\eta \frac{dx}{dt}$ . Esta é a razão pela qual as flutuações das forças estocásticas estão intimamente ligadas com a dissipação, como expressado pela Eq. (3.53), a qual é conhecida também como o teorema de flutuação-dissipação. O ruído branco é justificado quando a escala de tempo do substrato é muito maior que a escala de tempo do adátomo.

A aplicação da abordagem de Langevin no integrador simplético *leap frog* utilizado nesta tese foi desenvolvida da seguinte forma: combinando os operadores de Fokker Planck para a equação de Langevin em uma equação estocástica de momentum com as aproximações que  $F$  e  $\eta$  são constantes levam a seguinte equação:

$$dv = \frac{F}{m} dt - \eta v dt + \sqrt{mk_B T \eta} \frac{dW}{m}, \quad (3.54)$$

onde  $dW = \delta(\Delta t)$ . A Eq. (3.54) tem solução exata [94]:

$$v(t + \Delta t) = a(\Delta t)v(t) + q(\Delta t) \frac{F(t)}{m} + \sigma(\Delta t) \frac{\zeta}{m}, \quad (3.55)$$

Esta solução descreve um processo estocástico famoso, chamado de Ornstein-Uhlenbeck ou processo de OU. Numericamente, o propagador de difusão  $dW$  é substituído por uma distribuição discreta  $\zeta$ , a Gaussiana, que tem média zero e variância unitária. Os valores de  $a(\Delta t)$ ,  $q(\Delta t)$  e  $\sigma(\Delta t)$  são:

$$\begin{cases} a(\Delta t) &= \exp\left(-\frac{\eta}{m}\Delta t\right) \\ q(\Delta t) &= \frac{m}{\eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta}{m}\Delta t\right)\right] \\ \sigma(\Delta t) &= \sqrt{mk_B T \left[1 - \exp\left(-2\frac{\eta}{m}\Delta t\right)\right]} \end{cases} \quad (3.56)$$

Expandido estas soluções em série de Taylor, se recupera o algoritmo *leap frog*, mostrando que esta é apenas a primeira ordem de  $\Delta t$  para a dinâmica de Langevin. Pode-se observar que este método é aplicável apenas para quando a atualização da posição é independente da força, como é o caso do *leap frog*. Usualmente o  $\Delta t$  utilizado nas simulação é muito pequeno, na ordem de  $10^{-3}$ , resultando que o termo de contribuição que contém a força na atualização da posição do algoritmo *velocity Verlet* fica praticamente desprezível ( $\approx 10^{-6}$ ). Em vista desta peculiaridade poderia-se aplicar este método pra *velocity Verlet*, porém foi decidido manter a consistência dos

---

algoritmos, servindo também como base de comparação de eficiência, pois no caso de  $T = 0$  *leap frog* tem que recuperar exatamente a mesma dinâmica do *velocity Verlet*.

---

## 4

*Make everything as simple as possible, but not simpler.*

A. Einstein

## Modelo de Difusão de um Adátomo num Potencial Periódico

Neste capítulo introduziremos os conceitos básicos de movimento estocástico e balístico, e suas aplicações no fenômeno de difusão em substratos superficiais. Serão comparados simples resultados analíticos e simulações numéricas para este problema nos casos de movimentos dirigidos por uma força e de difusão superficial pura.

### 4.1 Introdução

Como já enfatizado no Cap. 1, a difusão isolada de adátomos é um dos processos mais fundamentais na ciência de superfície, e é de crucial importância em diversas áreas, como as de crescimento de cristal, filme finos e catálise [1, 3, 95–97]. Considere o movimento de uma partícula em um potencial sinusoidal 1D:

$$U_{sub}(x) = U_0(1 - \cos(2\pi x/a)), \quad (4.1)$$

em que pode ser visto como uma aproximação simples para modelar um adátomo difundindo numa superfície. Qualitativamente, a situação estável para o adátomo é estar num poço do potencial periódico, podendo migrar para o próximo poço somente se ele possuir suficiente energia para superar a barreira de difusão. Como explicado na Sec. 3.3, o movimento da partícula sobre o substrato só pode ser iniciado por uma energia cinética, por uma força externa ou por flutuações térmicas. A equação de Langevin (Eq. (3.51)) descreve a dinâmica de um adátomo para temperaturas finitas  $T$ . No decorrer deste capítulo trabalharemos com a equação de Langevin adimensional:

$$\frac{d^2\tilde{x}}{d\tilde{t}^2} + \tilde{\eta} \frac{d\tilde{x}}{d\tilde{t}} = -\tilde{U}_0 \sin\tilde{x} + \tilde{f} + \tilde{F}, \quad (4.2)$$

que é obtida da Eq. (3.51) com a definição do tempo característico:

$$\tau = \left( \frac{ma^2}{4\pi^2 k_B T} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

e das variáveis adimensionais:



$$\tilde{x} = kx, \quad \tilde{t} = t/\tau, \quad \tilde{\eta} = \eta\tau, \quad \tilde{U}_0 = U_0/(k_B T), \quad \tilde{f} = f/(kk_B T), \quad \tilde{F} = F/(kk_B T),$$

onde  $k = 2\pi/a$ . A relação do teorema de flutuação dissipação, Eq. (3.53), dimensional fica:

$$\langle \tilde{f}(\tilde{t})\tilde{f}(0) \rangle = 2\tilde{\eta}\delta(\tilde{t}). \quad (4.4)$$

Omitiremos o til daqui para frente. Para se ter uma idéia da ordem de magnitude das grandezas físicas, nota-se que para um caso típico (átomo na temperatura ambiente)  $m \sim 2 \cdot 10^{-26}$  kg,  $T \sim 273$  K,  $a \sim 2 \cdot 10^{-10}$  m, resultando num  $\tau \sim 2.5 \cdot 10^{-13}$  s. A equação de Langevin para um adátomo foi detalhadamente estudada em diversos trabalhos, entre estes o de maior relevância e mais completo é o livro de Risken [70], em que a difusão é analisada sobre a ótica da equação de Fokker-Planck, e na revisão de Hänggi *et al.* [98]. Além disso, a Eq. (4.2) está conectada com uma variedade de sistemas de importância prática, como o pêndulo amortecido [99], condutores super-iônicos [100], junções de tunelamento de Josephson [101] e rotação de dipolos dirigidos por um campo constante [102]. Este capítulo não tem por objetivo cobrir este tópico extensivamente, mas apresentar uma visão simples e geral do movimento de um adátomo sobre um potencial periódico, combinando simulações numéricas com teorias existentes. Em particular, será mostrado que, por mais simples que o modelo seja, as não linearidades que surgem da forma do potencial na Eq. (4.1), produzem uma dinâmica complexa, resultando por exemplo numa resposta não linear da velocidade da partícula para uma força externa, com a ocorrência de bi-estabilidade e histerese. A próxima seção está dirigida para o movimento do adátomo sem temperatura; na seguinte seção apresentaremos uma breve passagem sobre deslizamento com temperaturas finitas, e na próxima e última seção será feita uma simples análise com  $T \neq 0$  e  $F = 0$ , introduzindo o conceito de difusão no modelo.

## 4.2 Movimento sem Flutuações Térmicas

Nesta seção vamos tratar o movimento do adátomo como mostrado na Eq. (4.2) para  $f = 0$ . Serão considerados os casos em que  $F = 0$  e  $v_0 \neq 0$  e então focaremos no comportamento do sistema quando  $v_0 = 0$  e  $F \neq 0$ .

### 4.2.1 Dinâmica sem Força Externa

Quando a partícula possuir uma energia cinética inicial  $E_{cin}^0$  e estiver localizada num mínimo do potencial (por exemplo  $x = 0$ ), ela será capaz de superar a barreira de difusão somente se  $E_{cin}^0 \geq 2U_0$ , caso contrário ela irá oscilar no poço. Se o limiar é vencido, e  $\eta = 0$ , a partícula irá deslizar no substrato com uma velocidade média  $\langle v \rangle$ , que pode ser calculada por conservação de energia:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{2} \left( v_0 - \sqrt{v_0^2 - 4U_0} \right). \quad (4.5)$$

Para um amortecimento finito  $\eta$ , a energia será dissipada e a partícula irá parar em um dos poços do potencial num tempo na ordem de  $1/\eta$ . Portanto, a velocidade instantânea  $v \equiv \dot{x}$  irá para zero num tempo finito. Dependendo do valor de  $\eta$ , poderão existir oscilações ao redor de zero: isto irá acontecer se a partícula for sub-amortecida, *i. e.* quando  $\eta < \omega_{sub}$ , em que:

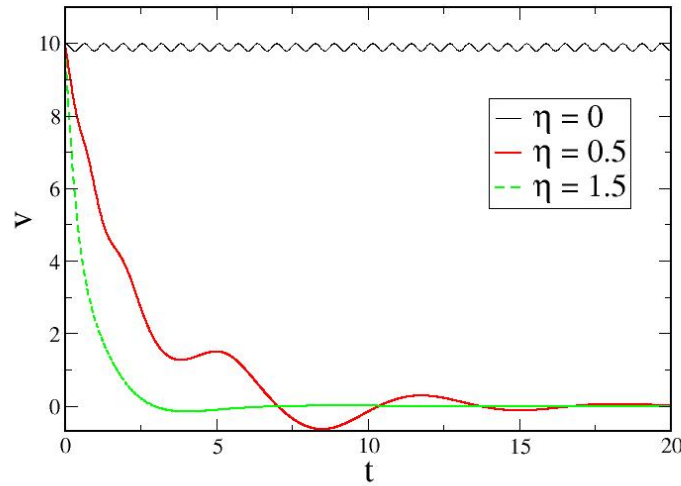


Figura 4.1: Comportamento temporal da velocidade para  $f = 0$ ,  $F = 0$ ,  $U_0 = 1$  e três valores de  $\eta$ : sem amortecimento ( $\eta = 0$ ), sub-amortecido ( $\eta = 0.5$ ), super-amortecido ( $\eta = 1.5$ ).

$$\omega_{sub} = \sqrt{\left. \frac{d^2 U_{sub}}{dx^2} \right|_{x=x_{min}}} \quad (4.6)$$

é a frequência de oscilação do partícula ao redor do mínimo local  $x_{min}$  do potencial  $U_{sub}(x)$ . Para o potencial sinusoidal:

$$\omega_{sub} = \sqrt{U_0}. \quad (4.7)$$

Diferentes comportamentos da relaxação da velocidade em regimes sub-amortecido e super-amortecido podem ser observados na Fig. 4.1, em que mostra o comportamento temporal de  $v$  para  $U_0 = 1$  e três valores para  $\eta$  ( $\eta = 0, 0.5, 1.5$ ). A Fig. 4.2 mostra a trajetória da partícula no espaço de fase para os mesmos valores de  $\eta$  acima. Para  $\eta = 0$  e  $E_{cin}^0 > 2U_0$  o único movimento estável é aquele em que a partícula desliza sobre o potencial com sua velocidade variando periodicamente: este atrator tem todo seu espaço de fase como bacia de atração (*basin of attraction*). Para  $\eta \neq 0$  e qualquer valor de  $v_0$  a dinâmica tem um atrator correspondendo à um mínimo do potencial periódico, com uma bacia de atração finita.

## 4.2.2 Dinâmica com Força Externa

Quando uma força externa constante  $F$  é aplicada na partícula, a energia potencial total  $U_{tot}(x)$  fica:

$$U_{tot}(x) = U_{sub}(x) - Fx = U_0(1 - \cos(x)) - Fx \quad (4.8)$$

Portanto, o potencial periódico  $U_{sub}(x)$  será inclinado na direção do deslizamento, com uma inclinação média determinada pelo valor de  $F$ . Como pode ser visto na Fig. 4.3, para valores

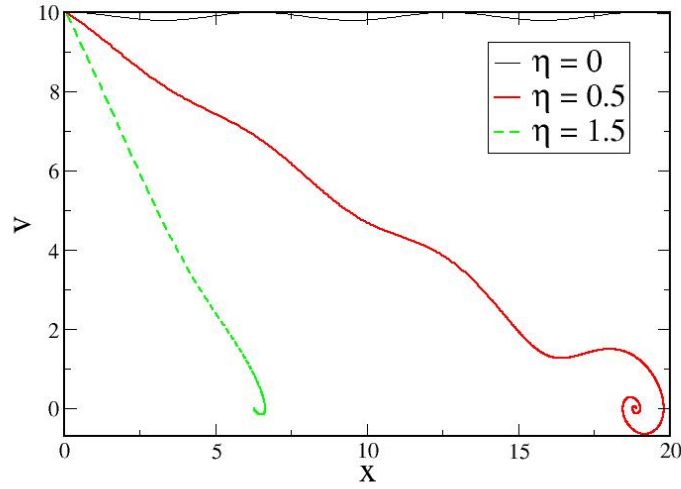


Figura 4.2: Trajetória no espaço de fase para  $f = 0$ ,  $F = 0$ ,  $U_0 = 1$  e três valores de  $\eta$ : sem amortecimento ( $\eta = 0$ ), sub-amortecido ( $\eta = 0.5$ ), super-amortecido ( $\eta = 1.5$ ).

pequenos de  $F$ ,  $U_{tot}$  tem mínimos e máximos e a partícula ficará presa num estado para  $v_0 = 0$ , pois não pode superar a barreira de difusão. Por outro lado, para forças suficientemente grandes, os mínimo e os máximos de  $U_{tot}$  desaparecem e a partícula passa a um estado deslizante. A força crítica  $F_c$  em que esta condição acontece é determinada pela imposição de que a primeira e segunda derivada de  $U_{tot}$  são iguais a zero: isto é o equivalente a dizer que  $U_{tot}$  tem um ponto de inflexão. Trabalhando com esta condição, é fácil encontrar que:

$$F_c = U_0. \quad (4.9)$$

Note que  $F_c$  corresponde à força de atrito estático, *i. e.* a força necessária para que a partícula supere o limiar de movimento. Para  $F > F_c$  a partícula irá realizar um movimento na direção da força com velocidade média  $\langle v \rangle$  (aqui  $\langle \bullet \rangle$  indica uma média temporal). O gráfico da força aplicada  $F$  como função de uma velocidade  $\langle v \rangle$  é chamado de característica da força-velocidade. (usualmente ele é expresso em todos trabalhos da área com a coordenada  $F$  na vertical e a coordenada  $v$  na horizontal, mesmo sendo  $v$  a variável calculada: adotaremos este tipo de convenção também em todos resultados). A partir disto, pode-se definir mobilidade  $\mu$  como:

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{F} \quad (4.10)$$

Para forças muito grandes, o efeito do potencial do substrato se torna desprezível e  $F \simeq \eta \langle v \rangle$ , e portanto atingirá o valor assintótico  $\mu = 1/\eta$ . Isto pode ser facilmente encontrado fazendo-se a média temporal da Eq. (4.2) com  $f = 0$  e notando que para tempos longos  $\langle \ddot{x} \rangle = 0$  e  $\langle \sin x \rangle \simeq \langle \sin(\langle v \rangle t) \rangle = 0$ . Como  $\mu = 0$  para  $F < F_c$ , existirá uma descontinuidade em  $F = F_c$  de zero para um valor finito. Desvios de  $F/\eta - \langle v \rangle$  vindo de 0 são indicações de uma resposta não linear, por causa da interação não linear da partícula com o substrato. Isto irá acontecer para valores não muito grandes de forças aplicadas, quando o acoplamento com o substrato é importante. Portanto, a questão crucial é estudar as partidas do comportamento linear na

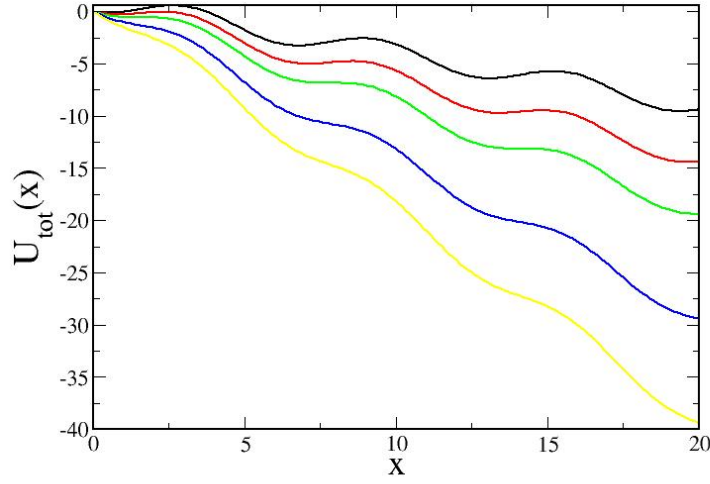


Figura 4.3: Energia potencial total para  $U_0 = 1$  e diferentes valores de forças aplicadas  $F$ : de cima para baixo  $F = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$ . Para  $F > F_c = U_0 = 1$ ,  $U_{tot}$  não existe qualquer mínimo ou máximo.

característica de força-velocidade.

### A. Caso super-amortecido

Diferentes autores tem tratado analiticamente o limite super-amortecido ( $\eta \gg \omega_{sub}$ ) [70, 98–103], em que o termo inercial  $\ddot{x}$  pode ser desprezado na equação de movimento. Portanto a Eq. (4.2) fica:

$$\eta \frac{dx}{dt} = F - U_0 \sin x. \quad (4.11)$$

Podemos integrar esta equação por separação de variáveis:

$$\frac{\eta dx}{F - U_0 \sin x} = dt. \quad (4.12)$$

Definindo  $t_{per}$  como o tempo que a partícula necessita para viajar uma distância de um período  $a = 2\pi$  do potencial do substrato, e se  $F > U_0$ :

$$t_{per} = \int_0^{2\pi} \frac{\eta dx}{F - U_0 \sin x} = \frac{2\pi\eta}{\sqrt{F^2 - U_0^2}}. \quad (4.13)$$

Disto, a média da velocidade  $\langle v \rangle$  pode ser calculada da Eq. (4.13) como  $\langle v \rangle = 2\pi/t_{per}$ . Portanto:

$$\begin{cases} \langle v \rangle = 0 & F < U_0 \\ \langle v \rangle = \frac{\sqrt{F^2 - U_0^2}}{\eta} & F \geq U_0 \end{cases} \quad (4.14)$$

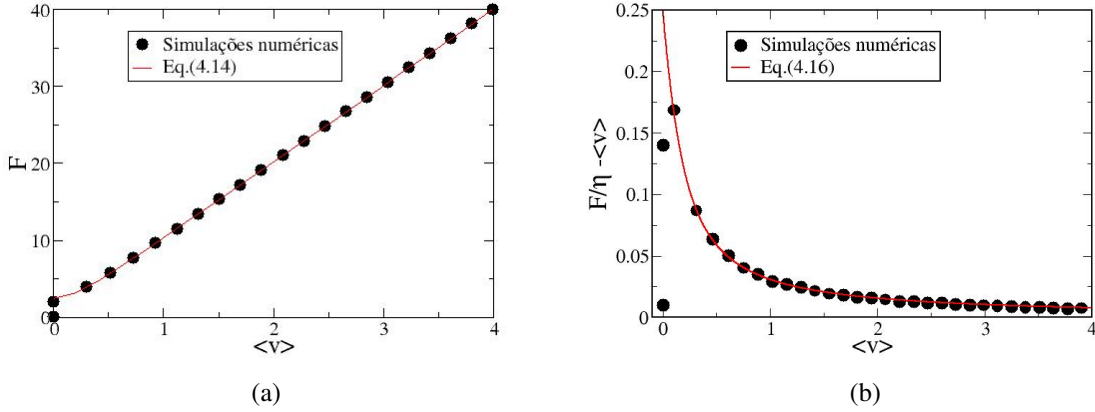


Figura 4.4: Característica da força-velocidade (a) e a parte não linear da força de atrito (b) como função de  $\langle v \rangle$ , para  $T = 0$ , no caso super-amortecido ( $\eta = 10$  e  $U_0 = 2.5$ ). Os símbolos representam simulações numéricas e as linhas representam soluções analíticas.

Para forças muito grandes, como  $F \gg U_0$ , a segunda equação de Eq. (4.14) pode ser aproximada por:

$$\langle v \rangle \simeq \frac{F}{\eta} \left( 1 - \frac{U_0^2}{2F^2} \right) \quad F \gg U_0, \quad \eta \gg \sqrt{U_0}. \quad (4.15)$$

Isto significa que a parte não linear do atrito  $F - \eta \langle v \rangle$  tem uma dependência de  $1/F$  (ou equivalentemente  $1/\langle v \rangle$ ):

$$F - \eta \langle v \rangle \simeq \frac{U_0^2}{2F} \simeq \frac{U_0^2}{2\eta \langle v \rangle} \quad F \gg U_0, \quad \eta \gg \sqrt{U_0}. \quad (4.16)$$

Na Fig. 4.4 (a) mostramos a característica da força-velocidade para o caso super-amortecido, obtido por simulações numéricas da Eq. (4.11), e a predição da Eq. (4.14) para  $F > U_0$ . Como pode ser visto na Fig. 4.4 (b), onde plotamos a parte não linear da força de atrito  $F/\eta - \langle v \rangle$ , a concordância entre a simulação e a expressão analítica é muito boa. Além disto, a aproximação da Eq. (4.16) se sobrepõe com a equação exata Eq. (4.14) para forças não muito pequenas.

### B. Amortecimento arbitrário

No caso de amortecimento moderado, nós podemos encontrar uma expressão analítica aproximada no limite de forças grandes considerando toda a equação de movimento:

$$\ddot{x} + \eta \dot{x} = F - U_0 \sin x \quad (4.17)$$

Para um  $F \gg U_0$  nós sabemos que irá existir um movimento dirigido com velocidade média  $\langle v \rangle$  e uma pequena modulação  $u(t)$ :

$$x(t) = \langle v \rangle t + u(t), \quad (4.18)$$

com  $|u| \ll \pi$ . Portanto a Eq. (4.17) pode ser reescrita como:

$$\ddot{u} + \eta \langle v \rangle + \eta \dot{u} = F - U_0 \sin(\langle v \rangle t + u). \quad (4.19)$$

Como  $u$  é muito pequeno, pode-se expandir o termo sinusoidal para primeira ordem em  $u$ :

$$\ddot{u} + \eta \langle v \rangle + \eta \dot{u} \simeq F - U_0 \sin(\langle v \rangle t) - U_0 \cos(\langle v \rangle t)u. \quad (4.20)$$

Tomando a média da Eq. (4.20) e notando que  $\langle \ddot{u} \rangle = 0$  e  $\langle \dot{u} \rangle = 0$ , nós obtemos:

$$F - \eta \langle v \rangle = U_0 \langle u \cos(\langle v \rangle t) \rangle. \quad (4.21)$$

Portanto podemos aproximar a Eq. (4.20) por:

$$\ddot{u} + \eta \dot{u} \simeq -U_0 \sin(\langle v \rangle t), \quad (4.22)$$

que pode ser resolvida para  $u$ , ficando:

$$u(t) = U_0 \frac{\sin(\langle v \rangle t + \phi)}{\langle v \rangle (\langle v \rangle^2 + \eta^2)^{1/2}}, \quad (4.23)$$

onde  $\phi \equiv \eta / \langle v \rangle$ . Substituindo a solução Eq. (4.23) na Eq. (4.21) e notando que:

$$\begin{aligned} \langle u \cos(\langle v \rangle t) \rangle &= U_0 \frac{\cos \phi \langle \cos(\langle v \rangle t) \sin(\langle v \rangle t) \rangle + \sin \phi \langle \cos^2(\langle v \rangle t) \rangle}{\langle v \rangle (\langle v \rangle^2 + \eta^2)^{1/2}} \\ &= \frac{U_0 \sin \phi}{2 \langle v \rangle (\langle v \rangle^2 + \eta^2)^{1/2}} \\ &= \frac{U_0 \eta}{2 \langle v \rangle (\langle v \rangle^2 + \eta^2)}, \end{aligned} \quad (4.24)$$

obtêm-se:

$$F = \eta \langle v \rangle + \frac{U_0^2 \eta}{2 \langle v \rangle (\langle v \rangle^2 + \eta^2)} \simeq \eta \langle v \rangle \left( 1 + \frac{U_0^2}{2 \langle v \rangle^4} \right), \quad (4.25)$$

em que foi desprezado o termo  $\eta^2$  em respeito a  $\langle v \rangle^2$  no denominador. A força de atrito não linear  $F - \eta \langle v \rangle$  tem neste caso uma dependência de  $1/\langle v \rangle^3$  (ou  $1/F^3$ ):

$$F - \eta \langle v \rangle \simeq \frac{U_0^2 \eta}{2 \langle v \rangle^3} \simeq \frac{U_0^2 \eta^4}{2 F^3} \quad F \gg U_0 \quad (4.26)$$

Invertendo a Eq. (4.25) e usando  $F = \eta \langle v \rangle$ , nós podemos expressar  $\langle v \rangle$  como uma função de  $F$ :

$$\langle v \rangle = \frac{F}{\eta} \left( 1 - \frac{U_0^2 \eta^4}{2 F^4} \right) \quad F \gg U_0. \quad (4.27)$$

Note que a aproximação feita na Eq. (4.25) implica que a Eq. (4.26) e Eq. (4.27) são válidas somente para amortecimentos pequenos em relação a velocidade, *i. e.*  $\eta \ll \langle v \rangle$ . A Fig. 4.5 mostra a característica da força-velocidade (a) e a força de atrito não linear (b) obtidas pelas simulações numéricas, que comparando com as formas analíticas previstas pela Eq. (4.26) e Eq. (4.27), resultam numa ótima concordância. Como também pode ser visto na Fig. 4.5 (b), a expressão do caso super-amortecido, Eq. (4.16), falha drasticamente em reproduzir o resultado da simulação. A partir destes resultados, há de se supor que haja uma transição entre os com-

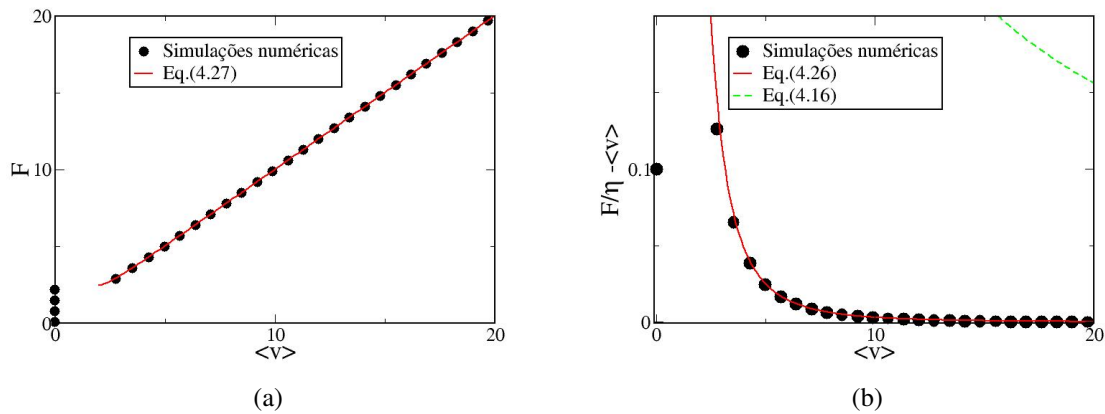


Figura 4.5: Característica da força-velocidade (a) e a parte não linear da força de atrito (b) como função de  $\langle v \rangle$ , para  $T = 0$ , no caso de amortecido moderado ( $\eta = 1$  e  $U_0 = 2.5$ ). Os símbolos representam simulações numéricas e as linhas representam soluções analíticas. A linha pontilhada no gráfico (b) mostra a ineficácia da solução analítica encontrada para o caso de super-amortecimento em tentar descrever este caso.

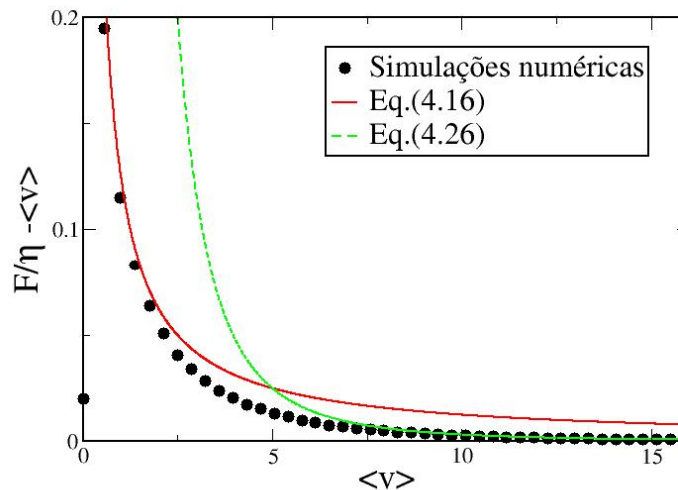


Figura 4.6: Parte não linear da força de atrito como função de  $\langle v \rangle$ , para  $T = 0$ , no caso de amortecido moderado ( $\eta = 5$  e  $U_0 = 2.5$ ). Os símbolos representam simulações numéricas e as linhas representam soluções analíticas. É evidente que existe um intervalo (em  $\langle v \rangle \approx 5$ ) em que não há uma boa proximidade para ambas soluções propostas.

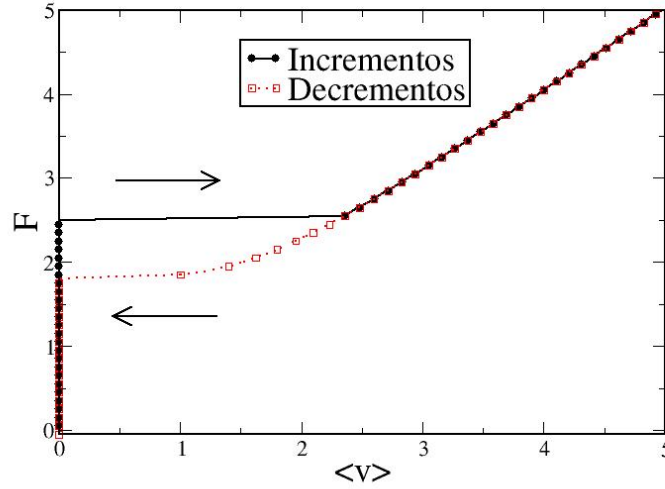


Figura 4.7: Característica da força-velocidade para  $T = 0$ ,  $\eta = 1$  e  $U_0 = 2.5$ . Os círculos representam os pontos obtidos com incrementos de força vindo do estado estacionário, enquanto os quadrados representam os pontos obtidos por decrementos de força vindo do estado em movimento. Observe que a histerese, para o caso do estado estacionário evoluindo para o estado deslizando tem uma  $F_c = U_0$ . No caso contrário,  $F_{c2} \simeq 1.8$ , menor que a previsão (Eq. 4.28),  $F_{c2} \simeq 2$ , pois a condição  $\eta \ll \sqrt{U_0}$  não é satisfeita.

portamentos  $1/\langle v \rangle^3$  e  $1/\langle v \rangle$  no atrito não linear à medida que o amortecimento aumenta. De fato, para um valor intermediário do parâmetro de amortecimento, ambas Eqs. (4.16) e (4.26) são ineficientes em descrever o comportamento de  $F/\eta - \langle v \rangle$  para todos intervalos de forças: a expressão (4.16) pode reproduzir o comportamento para forças pequenas, enquanto que para forças grandes o atrito é melhor aproximado pela dependência  $1/\langle v \rangle^3$  (ver Fig. 4.6).

No início desta subseção dissemos que uma força  $F_c$  existe para a partícula passando de um estado preso para um de deslizamento. Isto é verdade quando a partícula está num poço do potencial, sem velocidade inicial e com a força aplicada começando de zero e aumentando seu valor. O que acontece quando nós diminuimos a força adiabaticamente (*i. e.* em passos pequenos) começando do estado deslizando? Isto é demonstrado na Fig. 4.7, em que as curvas de forças aumentando e diminuindo estão demonstradas por setas. Pode ser visto que diminuindo a força resulta na mesma característica de força-velocidade para  $F > F_c$ , mas um comportamento diferente para  $F < F_c$ . Isto é devido ao fato de que para um amortecimento não muito grande, acontece o surgimento de uma bi-estabilidade entre as soluções dos estados preso e deslizando dependendo da velocidade inicial. Uma segunda força crítica  $F_{c2}$  surge, em que a mobilidade desaparece conforme a força diminui. Em outras palavras, quando a força é diminuída, a partícula já tem uma energia cinética inicial que permite seu movimento mesmo quando  $F < F_c$ , e quando  $F = F_{c2}$  a velocidade desaparece abruptamente. Isto resulta num comportamento de histerese. A condição para que ocorra a histerese é que  $\eta/\sqrt{U_0} < 1.19$  [70], e o valor da força crítica  $F_{c2}$ , para pequeno  $\eta$  ( $\eta \ll \sqrt{U_0}$ ), é relacionada aos parâmetros do modelo pela fórmula:

$$F_{c2} = 4\sqrt{U_0}\eta/\pi. \quad (4.28)$$



### 4.3 Mobilidade com Temperaturas Finitas

Agora nós avançamos para o problema de movimento dirigido com flutuações térmicas, que é descrito pela equação de Langevin Eq. (4.2). Como já mencionado na Sec. 3.9, a equação de Langevin representa um caminho efetivo para lidar com flutuações térmicas, na medida em que considera o potencial como um banho térmico que transfere energia térmica para o adsorvato.

#### 4.3.1 Mapeamento para a Equação de Fokker-Planck

A análise teórica da equação de Langevin foi pela primeira vez feita por Kramers em 1940, no trabalho "Brownian motion in a Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions" [104]. O interesse primário de Kramers era modelar a taxa dos processos em reações químicas através do movimento de uma partícula em um potencial  $1D$  formado por dois poços, em que a coordenada  $x$  correspondia a coordenada da reação: o objetivo era calcular a transição de um estado meta-estável para outro, aprimorando a Teoria de Transição de Estados (TST), que era a abordagem mais simples amplamente utilizada na comunidade físico-química.

A equação de Langevin pode ser mapeada para uma equação de Fokker-Planck para uma função de probabilidade de distribuição  $P(x, v, t)$  (*i. e.* a probabilidade de achar a partícula na posição  $x$  com velocidade  $v$  em um tempo  $t$ ), em que também é conhecida como equação de Klein-Kramers [70, 98, 104, 105]:

$$\frac{\partial P(x, v, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} (U'_{tot}(x) + \eta v) + \eta k_B T \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(x, v, t). \quad (4.29)$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. (4.29) representa uma difusão dirigida, o segundo surge da força com dependência da velocidade e o último termo é a flutuação térmica com o ruído branco satisfazendo a Eq. (4.4). A análise de Kramers está restrita ao caso:

$$k_B T \ll E_b, \quad (4.30)$$

em que  $E_b$  é a barreira de difusão, *i.e.* a diferença de energia entre um mínimo local (estado meta-estável) e seu adjacente máximo (estado instável). Nesta situação a força randômica está atuando apenas como uma pequena perturbação, e a partícula permanecerá num mínimo do potencial por um tempo muito longo até que eventualmente ela será perturbada pela força randômica de maneira a ocupar o estado meta-estável vizinho. Este é um evento raro, porém ocorrendo em um tempo finito, chamado de tempo de escape. Neste limite é possível separar as escalas de tempo, em que o tempo de escape será muito maior que qualquer outro tempo de escala típico neste problema, *e.g.* o tempo associado ao movimento da partícula dentro do poço. Quando a Eq. (4.30) é satisfeita, o movimento difusivo da partícula é dito estar ativado. Por outro lado, se a energia térmica  $k_B T$  é comparável com a barreira de difusão, a partícula pode se mover quase livremente entre os estados meta-estáveis e não existe separação entre escalas de tempo: nesta situação a taxa de Kramers não tem sentido, e portanto não será considerado. No nosso problema  $U_{tot}(x)$  é um potencial periódico inclinado descrito pela Eq. (4.8). Este potencial é diferente do utilizado por Kramers, porque contém um termo de força externa, representando uma fonte de energia para o sistema. Portanto a Eq. (4.29) fica:

$$\frac{\partial P(x, v, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} (U_0 \sin x - F + \eta v) + \eta k_B T \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right] P(x, v, t). \quad (4.31)$$

Em seu trabalho, Kramers analisou separadamente os regimes para amortecimentos fracos e fortes, considerando também o caso arbitrário. Para todas as três situações ele desenvolveu uma expressão analítica explícita da taxa de transição  $R$  para a partícula no caso da migração de um estado meta-estável para o próximo, superando a barreira de difusão  $E_b$ . Nós vamos considerar apenas o caso arbitrário.

Qualitativamente nós esperamos que na presença de flutuações térmicas a partícula terá sempre uma chance de superar a barreira de difusão, mesmo para pequenas forças externas. Isto significa que  $\langle v \rangle$  deveria ir para zero continuamente quando  $F \rightarrow 0$ , ou em outras palavras  $F_c = 0$ . A idéia é que o ruído branco fornecido pela força estocástica seja responsável pelas transições dos estados presos para os deslizantes, fazendo o limiar de deslizamento e a histerese desaparecerem.

### 4.3.2 Amortecimento Arbitrário

O desenvolvimento de Kramers [104] para o amortecimento arbitrário, foi feito resumidamente nos seguintes passos. Depois de calcular a função de distribuição de probabilidade  $P_{es}(x, v)$  que satisfaz o estado estacionário da Eq. (4.31), é possível encontrar as expressões para a corrente de probabilidade  $j = \int_{-\infty}^{\infty} v P_{es}(x_{max}, v) dv$  e a população no poço  $n_0 = \int_{-\infty}^{x_{max}} P_{es}(x, v) dx dv$ , em que resultam na fácil obtenção da taxa de transição  $R$ : usar o fato que  $R = j/n_0$ . O resultado final é:

$$R = \frac{\omega_{min}}{2\pi|\omega_{max}|} \left[ \left( \frac{\eta^2}{4} + |\omega_{max}|^2 \right)^{1/2} - \frac{\eta}{2} \right] \exp(-E_b/k_B T) \quad E_b \gg K_B T. \quad (4.32)$$

em que  $\omega_{min}$  e  $\omega_{max}$  são frequências de oscilações, respectivamente, num mínimo e num máximo do potencial de  $U_{tot}$ . Elas são calculadas por:

$$\omega_{min} = |\omega_{max}| = \omega_{sub} (1 - F^2/U_0^2)^{1/4}, \quad (4.33)$$

e  $E_b$  pode ser calculado como:

$$E_b = U_{tot}(x_{max}) - U_{tot}(x_{min}) = 2U_0 \left( \sqrt{1 - \frac{F^2}{U_0^2}} - \frac{F}{U_0} \arccos \left( \frac{F}{U_0} \right) \right). \quad (4.34)$$

Usando o conhecimento de que no caso de um dímero a relação entre a taxa de transição e a média da velocidade é dada por  $\langle v \rangle = aR = 2\pi R$ , tem-se que a Eq. (4.32) fica:

$$\langle v \rangle = \frac{\omega_{min}}{|\omega_{max}|} \left[ \left( \frac{\eta^2}{4} + |\omega_{max}|^2 \right)^{1/2} - \frac{\eta}{2} \right] \exp(-E_b/k_B T) \quad E_b \gg K_B T. \quad (4.35)$$

A Eq. (4.35) foi derivada sob a circunstância que o movimento é ativado, em que é satisfeito para  $E_b \gg K_B T$ , *i. e.* para valores pequenos de forças. Para forças grandes, a contribuição das flutuações térmicas se torna menos importante e o argumento apresentado na Sec. 4.2.2, leva a Eq. (4.27), que pode ser também aplicada para um valor finito de  $T$ , resultando em uma correção de  $F^{-3}$  para o comportamento linear. A comparação entre simulações numéricas e a

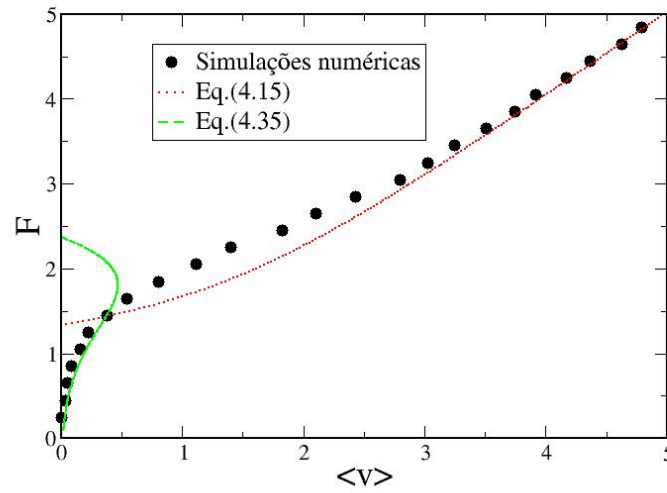


Figura 4.8: Característica da força-velocidade para temperatura finita  $k_B T = 1$  e um amortecimento moderado  $\eta = 1$  e  $U_0 = 2.5$ . Os círculos foram obtidos por simulações numéricas, e as linhas pelas soluções propostas.

expressão (4.35) pode ser analisada na Fig. 4.8.

Um método diferente para calcular a mobilidade para temperaturas finitas foi introduzido por Risken [70]. Ele é obtido expandindo-se a solução estacionária da equação de Fokker-Planck em funções de Hermite, e a expressão encontrada é:

$$\langle v \rangle = \sqrt{k_B T / H^{00}} \quad (4.36)$$

em que  $H$  é a matriz com frações continuadas :

$$\mathbf{H} = -\eta \hat{\mathbf{D}}^{-1} \left\{ \mathbf{I} - \frac{1}{\eta^2} \mathbf{D} \left[ \mathbf{I} - \frac{1}{2\eta^2} \mathbf{D} \left[ \mathbf{I} - \frac{1}{3\eta^2} \mathbf{D} [\mathbf{I} \dots]^{-1} \hat{\mathbf{D}} \right]^{-1} \hat{\mathbf{D}} \right]^{-1} \hat{\mathbf{D}} \right\}, \quad (4.37)$$

$\mathbf{I}$  representa a matriz identidade. Este método é chamado de método de matriz com frações continuadas (MCFM).

## 4.4 Difusão Térmica Pura

Até aqui nós analisamos o movimento de um monômero sobre a influência de uma força externa. Agora vamos considerar a situação  $F = 0$ ,  $v_0 = 0$  e  $T \neq 0$ , *i. e.* o caso em que o movimento da partícula no substrato é somente ocasionado por efeitos térmicos. Este é o problema de difusão térmica pura, particularmente importante para crescimentos de cristais, em que a difusão dos adátomos através dos passos podem influenciar a cinética do processo de crescimento. Aqui iremos manter o foco na difusão de um adátomo em  $1D$ . O caso de  $F = 0$  é um problema que foi originalmente tratado por Kramers para um poço meta-estável [104]. O movimento difusivo de um adátomo é caracterizado por um coeficiente de difusão  $D$ , em que é

definido pelo deslocamento quadrático médio:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t}. \quad (4.38)$$

Para temperaturas suficientemente baixas ( $k_B T \ll E_b$ , em que  $E_b = 2U_0$ ), a difusão resulta em saltos termicamente ativados e correlacionados, de maneira que o coeficiente de difusão tem uma dependência de Arrhenius na energia de ativação  $E_b$ , com um pré-fator  $D_0$ :

$$D = D_0 \exp(-E_b/k_B T). \quad (4.39)$$

A energia de ativação é a grandeza crucial relacionada com o movimento de ativação e pode ser medida experimentalmente usando técnicas específicas [106], ou pode ser calculada *ab initio* de simulações com razoável precisão [107]. Tipicamente o pré-fator  $D_0$  tem valores entre  $10^{-1}$  e  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, e a energia de ativação pode variar entre 0.1 e 1 eV (por exemplo o caso da difusão de adátomos de Pt em Pt(111), onde é encontrado  $D_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s e  $E_b = 0.26$  eV [108]).  $D_0$  contém a informação real da dinâmica e em geral depende do amortecimento  $\eta$ , o qual caracteriza a força de acoplamento para as excitações do substrato. O comportamento de Arrhenius é válido tanto para o regime sub-amortecido quanto para o super-amortecido, como pode ser visto aplicando os limites apropriados nos resultados exatos. De fato, de acordo com [104]:

$$D = k_B T \lim_{F \rightarrow 0} \mu, \quad (4.40)$$

em que  $\mu$  é a mobilidade definida pela Eq. (4.10). Para o caso super-amortecido, a Eq. (4.40) assume a forma de [101]:

$$D = D_f I_0^{-2}(U_0/k_B T), \quad (4.41)$$

em que  $D_f \equiv k_B T / \eta$  é o coeficiente de difusão para o movimento Browniano de uma partícula livre (sem potencial externo). Da Eq. (4.41), a dependência de Arrhenius em baixas temperaturas ( $k_B T \ll E_b$ ) é:

$$D \simeq \frac{E_b}{2\eta} \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right). \quad (4.42)$$

Por outro lado, quando  $E_b/k_B T$  é muito pequeno, a partícula difunde quase livremente:

$$D \simeq D_f [1 - (E_b/k_B T)^2/8]. \quad (4.43)$$

No limite sub-amortecido  $\eta \rightarrow 0$ , foi mostrado por Risken [70] que:

$$D = D_f G(E_b/k_B T), \quad (4.44)$$

com:

$$G(x) = (x/2\pi)^{1/2} \exp(x) I_0^{-1}(x) J(x), \quad (4.45)$$

em que  $J(x) = \int_0^1 du u^{-3/2} \exp(-2x/u) \mathbf{E}^{-1}(u)$  e  $\mathbf{E}(u)$  é a integral elíptica completa de segundo tipo. O limite para baixas temperaturas da Eq. (4.44) resulta também num comportamento de Arrhenius, com a mesma energia de ativação mas com um diferente pré-fator:

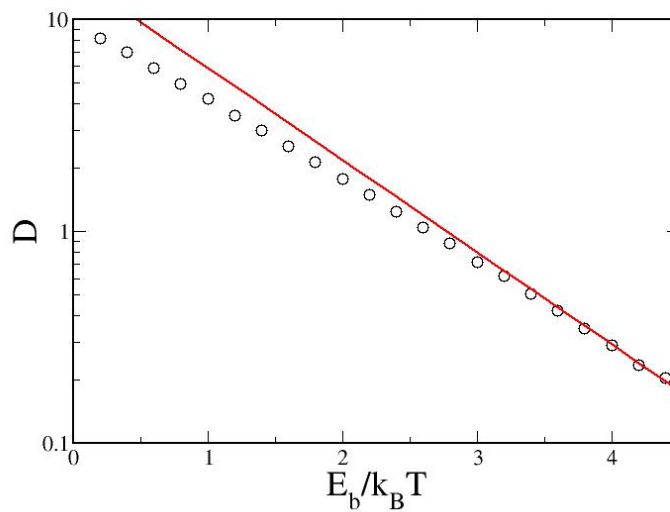


Figura 4.9: Gráfico do coeficiente de difusão como função da energia de barreira reescalada para o caso sub- amortecido  $\eta = 0.1$ . Os círculos foram obtidos por simulações numéricas, e a linha por uma forma de Arrhenius. As simulações seguem o comportamento de Arrhenius somente para temperaturas pequenas o suficiente ( $k_B T < 3E_b$ ), enquanto que para altas temperaturas existe o desvio da exponencial de Arrhenius.

$$D \simeq \pi D_f / 2 \exp(-E_b/k_B T). \quad (4.46)$$

A Fig. 4.9 mostra o coeficiente de difusão como função de  $E_b/k_B T$  obtido por simulações numéricas comparados com o comportamento de Arrhenius: pode-se observar que as simulações seguem o comportamento de Arrhenius para valores altos de  $E_b$  ( $E_b/k_B T > 3$ ), enquanto que um desvio ocorre por causa do efeito de barreiras finitas para  $E_b$  pequeno. Em geral o coeficiente de difusão pode ser achado numericamente com praticamente qualquer precisão desejada usando a MFCM, apresentada na seção anterior.

# 5

*Here are two objectionable types of believers: those who believe the incredible and those who believe that 'belief' must be discarded and replaced by 'the scientific method'.*

M. Born

## Modelo e Metodologia Utilizada

Neste breve capítulo introduziremos o modelo utilizado em todos resultados, bem como um resumo das etapas usadas na metodologia.

### 5.1 Descrição do Modelo

O modelo por nós proposto consiste em duas partículas rigidamente conectadas entre si, deslizando sobre um substrato periódico unidimensional, com dois graus de liberdade: o translacional do CM, exclusivamente na direção paralela do substrato e o rotacional, que é possibilidade de girar na direção perpendicular do substrato, exatamente como representado na Fig. 5.1. Nesta figura,  $a, b, U_0$  e  $\theta$  são respectivamente, comprimento total do dímero, comprimento de onda do substrato, amplitude do potencial ou corrugação e a orientação angular do dímero. Importante notar que a orientação angular é medida em relação ao eixo perpendicular em que o substrato se encontra.

Sabendo que a posição do CM é  $x_{CM} = (x_1 + x_2)/2$ , podendo ser escrito como função das posições das partículas:

$$\begin{cases} x_1 = x_{CM} + \frac{a}{2} \sin(\theta) \\ x_2 = x_{CM} - \frac{a}{2} \sin(\theta) \end{cases} \quad (5.1)$$

De agora em diante a posição do CM será descrita sem o índice  $x_{CM} = x$ . O potencial de interação  $U_{sub}(x)$  entre o substrato e o dímero escrito em termos da posição do CM é:

$$U_{sub}(x) = -U_0 \cos \left[ \frac{2\pi}{b} \left( x + \frac{a}{2} \sin(\theta) \right) \right] - U_0 \cos \left[ \frac{2\pi}{b} \left( x - \frac{a}{2} \sin(\theta) \right) \right], \quad (5.2)$$

portanto o Lagrangiano  $\mathcal{L}$  deste sistema escrito em coordenadas do centro de massa é:

$$\mathcal{L} = m \left( \dot{x}^2 + \frac{a^2 \dot{\theta}^2}{4} \right) + 2U_0 \cos \left( \frac{2\pi x}{b} \right) \cos \left( \frac{\pi a \sin \theta}{b} \right), \quad (5.3)$$

em que  $m, \dot{x}, \dot{\theta}$  e  $x$  são respectivamente massa de uma partícula do dímero, velocidade do centro de massa, velocidade angular do dímero e posição do centro de massa. Escrevendo a posição do centro de massa em unidades do comprimento de onda do potencial do substrato  $y$ , o tempo em unidades do período característico do potencial do substrato  $\tau$ , e definindo a quantidade  $\zeta$  como o comprimento total do dímero em unidades do comprimento de onda do substrato:

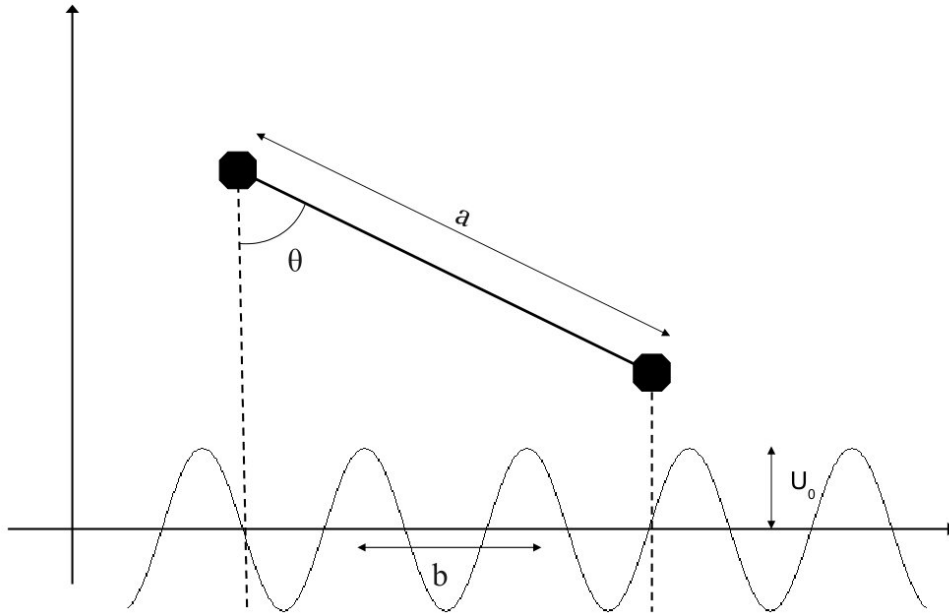


Figura 5.1: Representação do modelo.

$$y = \frac{2\pi x}{b}, \quad \tau = t \frac{2\pi}{b} \sqrt{\frac{U_0}{m}}, \quad \zeta = \pi \left( \frac{a}{b} \right), \quad (5.4)$$

podemos escrever o novo Lagrangiano e as equações de movimento do centro de massa e da orientação angular como:

$$\mathcal{L} = \dot{y}^2 + (\zeta \dot{\theta})^2 + 2 \cos y \cos(\zeta \sin \theta), \quad (5.5)$$

$$\begin{cases} \ddot{y} = -\sin y \cos(\zeta \sin \theta) \\ \ddot{\theta} = -\frac{1}{\zeta} \cos y \cos \theta \sin(\zeta \sin \theta) \end{cases} \quad (5.6)$$

Os resultados neste trabalho estão divididos em duas partes distintas: na primeira parte (I) trataremos do dímero deslizando sem forças aplicadas, com flutuações térmicas igual a zero, e apenas com uma via para dissipação de energia na coordenada interna. Portanto um termo de amortecimento  $F_a = -\gamma \dot{\theta}$  (ver Sec.3.3) será adicionado nas equações de Euler-Lagrange através da segunda equação (angular). Dissipação ocorre apenas no movimento rotacional:

$$\begin{cases} \ddot{y} = -\sin y \cos(\zeta \sin \theta) \\ \ddot{\theta} = -\frac{1}{\zeta} \cos y \cos \theta \sin(\zeta \sin \theta) - \gamma \dot{\theta} \end{cases} \quad (5.7)$$

A segunda parte (II) é descrita para uma força externa  $F$  aplicada na coordenada do centro de massa, com e sem flutuações térmicas  $f_{CM}, f_R$ , e adição de termos representando dissipação pelo amortecimento nas duas coordenadas:

$$\begin{cases} \ddot{y} = -\sin\gamma \cos(\zeta \sin\theta) - \gamma_e \dot{y} + F + f_{CM} \\ \ddot{\theta} = -\frac{1}{\zeta} \cos\gamma \cos\theta \sin(\zeta \sin\theta) - \gamma_i \dot{\theta} + f_R \end{cases} \quad (5.8)$$

onde  $\gamma_e$  e  $\gamma_i$  são respectivamente os amortecimentos na coordenada externa e interna e para  $f_{CM}, f_R$ :

$$\begin{cases} \langle f_{CM} \rangle = 0 \\ \langle f_R \rangle = 0 \\ \langle f_{CM}(t) f_{CM}(t') \rangle = 2m\gamma_e k_B T \delta(t - t') \\ \langle f_R(t) f_R(t') \rangle = 2I\gamma_i k_B T \delta(t - t') \end{cases} \quad (5.9)$$

em que  $I = ma^2/2$  é o momento angular do dímero.

## 5.2 Metodologia

O objetivo deste trabalho é analisar como o movimento rotacional afeta a dinâmica de um dímero rígido amortecido. Trabalhos anteriores foram feitos para entender os efeitos da vibração neste sistema. A dissertação de mestrado do mesmo autor desta tese versou sobre um modelo mais realista, um dímero deslizando sobre um potencial bidimensional. Não ficou evidente quais eram as origens dos efeitos não-lineares, se vibracionais, rotacionais, ou ambas. Portanto um novo estudo sobre a parte rotacional neste sistema, mais especializado e simples se torna relevante. Foi esta a motivação para o presente trabalho, que conta com os meios mais simples de entender o intrincado funcionamento da parte rotacional nesse sistema. O trabalho pode ser dividido em duas partes:

- **Parte (I):** é compreendida por seis fases distintas, em que todas o dímero é lançado na direção do substrato com uma velocidade inicial translacional. A primeira fase é a análise de um caso geral para a velocidade translacional do centro de massa, velocidade angular e orientação angular através da evolução temporal, caracterizando a existência de três distintos regimes. A segunda uma análise de duas famílias distintas de ângulos, estado estacionário e estado canalizado (serão descritos e explicados detalhadamente no decorrer do texto), e suas consequências na dinâmica do sistema. A terceira parte foi o estudo do tempo que o dímero demora para que seja totalmente amortecido devido a dissipação, quando é lançado frente a diferentes valores da orientação angular inicial. A quarta fase se caracteriza por soluções propostas para as equações de movimento para cada regime do sistema. A quinta fase é o estudo da comparação deste sistema, rotacional, com o caso vibracional. Quando a orientação angular inicial é muito pequena, manipulando as equações de movimento com esse vínculo foi possível escrever as equações exatamente como as do caso vibracional, porém mesmo para ângulos pequenos esses dois casos não são equivalentes. A sexta fase do sistema foi aplicar a solução generalizada proposta por Tiwari *et al.* [75] e verificar se neste trabalho também esta solução é mais satisfatória.
- **Parte (II):** é destinada à forças e temperaturas aplicadas no dímero, completamente a física referente a este sistema. Composta por seis fases, onde as cinco primeiras são efetuadas com temperatura  $T = 0$ . A primeira fase é um estudo de como a rotação influí no limiar de deslizamento, *i. e.* como a inclinação angular inicial afeta o atrito estático. Estudando



o potencial efetivo do substrato para o dímero deslizando, foi possível mapear as inclinações angulares relativas aos mínimos deste potencial. A segunda, terceira e quarta fases tem como foco a evolução temporal do dímero. Analisando grandezas como velocidade translacional e angular, inclinação angular e curvas características da força-velocidade foi possível distinguir três dinâmicas distintas, cada uma pertinente a uma fase: segunda fase trata-se de o dímero inclinado na horizontal, retornando ao caso do adátomo, já apresentado no Cap.4; terceira fase destinada ao movimento pendular, executado pelo dímero; a quarta fase destinada ao movimento de rotações completas. Na terceira e quarta fase a coordenada interna efetua movimentos no estado estacionário: isto acontece pelo fato das equações de estado estarem acopladas, podendo resultar num efeito ressonante para a coordenada interna e o surgimento de histerese e bi-estabilidade, estas altamente pronunciadas no caso do movimento rotacional. Para uma compreensão mais profunda, serão usados relações e gráficos visando balanços de energia, onde as potências das coordenadas do CM e rotacional são comparadas. A quinta fase é constituída da construção de equações a partir de argumentos simples e adequados, em que prevêem com extraordinária concordância para que valores de velocidade devem ocorrer efeitos ressonantes e para quais valores de amortecimento irá ocorrer movimento pendular e rotacional. A última etapa trata da inclusão de flutuações térmicas e sua influência nos fenômenos de histerese e bi-estabilidade.

# 6

*The spotted hawk swoops by  
and accuses me, he complains  
of my gab and loitering. I  
too am not a bit tamed, I too  
am untranslatable, I sound my  
barbaric YAWP over the roofs  
of the world.*

W. Whitman, Leaves of Grass

## Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados referente a parte **I**: dímero deslizando sem força externa, estado transiente, referente a Eq. (5.7); e a parte **II**, dímero sujeito a uma força externa, estado estacionário, referente a Eq. (5.8)

### 6.1 Introdução

Os resultados podem ser divididos em dois grupos: no estado transiente e no estado estacionário. Os resultados no estado transiente referem-se à dinâmica do dímero (evolução do ângulo e das velocidades) quando lançado sobre o substrato e sem força externa aplicada. Estudamos o comportamento detalhado frente as diferentes condições iniciais no lançamento e frente a diferentes conjuntos de parâmetros do sistema, tais como: comprimento do dímero e periodicidade do potencial. Os resultados no estado estacionário por sua vez correspondem à resposta do dímero quando submetido a uma força externa, o interesse neste caso é a relação entre força aplicada e velocidade estacionária, conhecida como a curva da característica da força-velocidade.

### 6.2 Estado Transiente

Todos resultados numéricos desta seção foram obtidos a partir da Eq. (5.7). Na hipótese de algum parâmetro não estar explicitamente indicado, considerar o valor unitário, *e. g.* a massa.

#### 6.2.1 Velocidade de Transiente do Dímero

Nesta seção serão abordados os resultados primários deste trabalho, pertinentes a curvas características de velocidade como função do tempo. Lançando o dímero com uma velocidade inicial do centro de massa, sem velocidade rotacional, foi possível obter a Fig. 6.1

O primeiro resultado a notar na Figura 6.1 é que eventualmente o dímero interrompe seu movimento de translação, atingindo um estado final de oscilação do centro de massa. Isto significa que existe dissipação no movimento de translação. A única dissipação explícita colocada no sistema atua no grau de liberdade de rotação, ou seja, o dímero é amortecido translacionalmente mesmo sem a existência do termo de dissipação no grau de liberdade translacional (ver Eq. (5.7)).

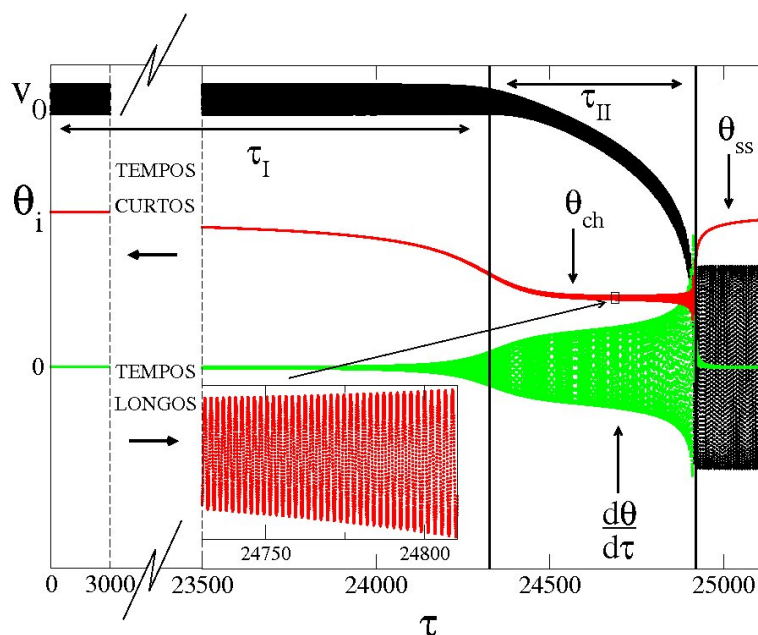


Figura 6.1: Evolução da velocidade do centro de massa  $v_0$ ,  $\theta$  e velocidade angular em relação a  $\tau$ . O dímero é lançado com uma inclinação muito próxima à horizontal,  $\theta_i = 1.54$ . Podem-se observar três regimes distintos, delimitados pelas barras verticais, o valor dos parâmetros usados foram:  $v_i = 8\pi$  e  $\gamma = 4$

O segundo resultado a notar é que a dissipação (atrito efetivo) atuante no movimento de translação não é monótona, pois identificamos três regimes claramente distinguíveis, o que imprime um caráter não trivial ao atrito resultante deste acoplamento roto-translacional.

A figura foi dividida em duas partes: o início da evolução no lado esquerdo e tempos muito longos no lado direito. Três regimes distintos se originam desta figura. O primeiro é caracterizado pela velocidade do centro de massa oscilando rapidamente em relação a um valor maior que a velocidade inicial, a orientação angular se mantém praticamente constante em relação ao seu valor inicial e a velocidade angular é praticamente zero. Este regime é tão longo que foi necessário representá-lo da forma acima, dividido em duas regiões temporais. A transição para o segundo regime acontece gradativamente. No segundo regime, delimitado entre as barras verticais, a velocidade do centro de massa decai com uma forma de lei de potências, a orientação angular muda para um valor constante diferente do inicial realizando rápidas oscilações em torno deste valor (a ampliação mostra este comportamento) e a velocidade angular aumenta a amplitude de suas oscilações, tendo maior participação neste regime do que nos outros dois. A transição para o terceiro regime acontece abruptamente. No terceiro regime a velocidade do centro de massa oscila em torno de zero, a orientação angular muda para um outro valor que permanece constante com o tempo e a velocidade angular tende a zero.

Qual a origem destes três regimes diferentes e como ocorre a transição entre eles? Para valores iniciais da orientação angular igual a zero ou  $\pi/2$  obviamente o acoplamento roto-translacional não acontece pois o torque é zero e portanto a velocidade translacional não é amortecida. Para valores da inclinação angular inicial diferente destes dois, o comportamento da evolução é sempre similar ao da Fig. 6.1, mas conforme esta inclinação inicial vai ficando mais

afastada de zero ou  $\pi/2$ , o tempo que o sistema permanece no primeiro regime vai diminuindo gradativamente.

O fato de que a inclinação angular assume valores constantes em ambas a segunda e terceira regiões, quando estudado mais detalhadamente, mostra que estes valores das inclinações pertencem a uma família de ângulos com propriedades muito curiosas.

## 6.2.2 Ângulos Canalizados e Estacionários

Na Fig. 6.1 nota-se uma propriedade relevante no sistema: o fato de a inclinação angular permanecer constante na segunda região (com oscilações) e na terceira região. Denominamos a inclinação angular constante no segundo regime como ângulo canalizado, e a inclinação angular no terceiro regime como ângulo estacionário. A Fig. 6.2 mostra o padrão curioso que estes ângulos adquirem quando variamos a inclinação inicial do dímero, e executamos a mesma simulação feita na seção anterior.

A Fig. 6.2 foi construída com uma média de mil passos de incrementos do ângulo inicial  $\theta_i$ . Nesta figura foram apresentados somente alguns pontos para uma melhor visualização de suas características. Para cada simulação, pode-se notar que um valor do ângulo inicial está relacionado sempre a um valor de  $\theta_{ch}$  no segundo regime, representado por retângulos, e um valor de  $\theta_{ss}$  no terceiro regime, representado por círculos. Nas proximidades de  $\pi/2$  para o ângulo inicial, as simulações se tornam muito longas para que o sistema alcance o estado estacionário, que é sempre  $\pi/2$  para o valor de  $\theta_{ss}$ , de forma que estes pontos na figura foram obtidos tomando seus limites. O conjunto dos resultados da Fig. 6.2 formam um interessante padrão em que eles estão entrelaçados e que cada um corresponde a extensões definidas do ângulo inicial. Estas extensões se sobrepõem para valores na vizinhança de  $\theta_{ss}$  mas isso não acontece para  $\theta_{ch}$ , ou seja, para cada  $\theta_i$  dois valores de  $\theta_{ss}$  são possíveis, porém apenas um de  $\theta_{ch}$  é possível. Qual dos dois  $\theta_{ss}$  será obtida é determinado pela velocidade inicial do centro de massa. Como exemplo, o valor de  $\theta_i = 0.8$  está representado na figura por uma barra vertical. Pode-se notar que  $\theta_{ch}$  pode apenas assumir o valor de 0.78, mas  $\theta_{ss}$  pode assumir tanto 0.64 quanto 0.92.

A descrição analítica utilizada para entender estes resultados começa com uma interpretação da segunda das Eqs. (5.7). A presença do termo dissipativo  $-\gamma\dot{\theta}$  assegura que  $\theta$  vai tender para uma constante e as derivadas temporais do ângulo irão para zero eventualmente. Neste estado estacionário, o ângulo  $\theta$  deve ser uma raiz de:

$$\cos \theta \sin (\zeta \sin \theta) = 0. \quad (6.1)$$

Quando  $\pi/2$  é solução, isto é, o dímero situado paralelamente ao substrato, as forças do substrato que são sempre horizontais não podem produzir torque, portanto, o dímero não gira nesta configuração durante a evolução temporal. Para qualquer outro valor de ângulo inicial, existe um torque inicialmente, mas ele desaparece quando uma eventual orientação do dímero é atingida como um valor de uma das raízes da Equação (6.1). Todas as raízes dessa equação acabam por representar todos valores dos  $\theta_{ss}$  na Figura 4.1.

No caso de  $\theta_{ch}$ , no segundo regime, foi possível comprovar empiricamente que seus valores estão muito próximos das raízes da equação:

$$\cos (\zeta \sin \theta) = 0. \quad (6.2)$$

Nesta condição, a primeira das Eqs. (5.7) mostra que a aceleração do centro de massa vai

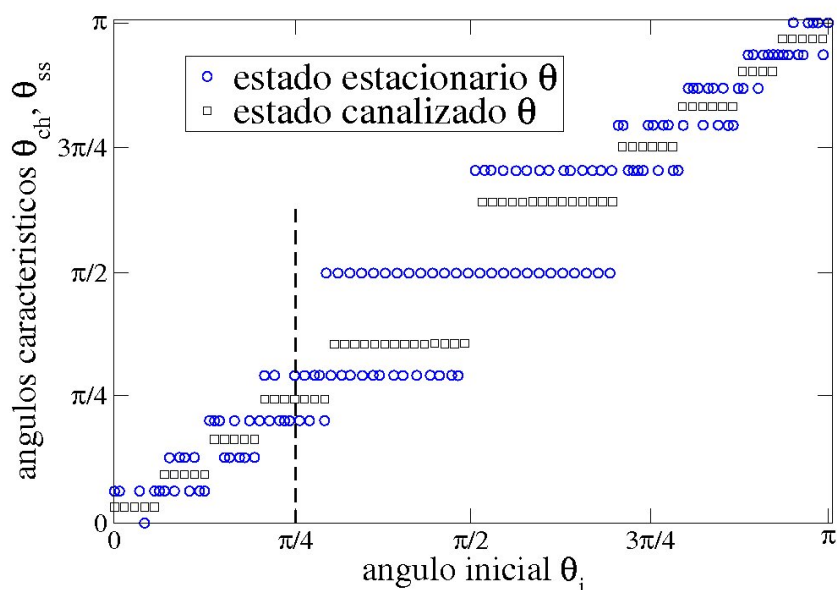


Figura 6.2: Padrões que surgem com a inclinação angular no segundo regime (ângulo canalizado,  $\theta_{ch}$ ) e no terceiro regime (ângulo estacionário,  $\theta_{ss}$ ) frente a variação do ângulo inicial. Estas simulações são iguais às da seção anterior e os valores dos parâmetros usados foram  $\gamma = 4$ ,  $\zeta = 5\pi$  e  $\nu_0 = 8\pi$

para zero. É sabido pela Fig. 6.2, que a velocidade translacional decai no segundo regime, e portanto a aceleração tem um valor não nulo. A explicação sugerida neste trabalho é que na ampliação da mesma figura pode-se observar que  $\theta$  realiza oscilações ao redor de  $\theta_{ch}$ . A partir destas oscilações pode-se concluir que de fato existe uma desaceleração translacional efetiva. Como foi exposto anteriormente, esses valores de  $\theta_{ch}$  são muito próximos das raízes da Equação (6.2). Esta pequena diferença é sempre um valor negativo muito pequeno (em relação ao valor absoluto).

Uma outra explicação, de caráter geométrico, pode ser utilizada para a explicação desses ângulos característicos. Quando o dímero encontra-se no terceiro regime, portanto com ângulo =  $\theta_{ss}$ , a projeção horizontal de seu comprimento está precisamente na mesma fase que o comprimento de onda do potencial do substrato. Portanto, as forças horizontais não produzem torque e não contribuem para a rotação. Quando o dímero está no segundo regime, isto é ângulo =  $\theta_{ch}$ , a projeção do comprimento do dímero estará exatamente ocupando fases opostas do comprimento de onda do potencial do substrato. Portanto, as forças horizontais produzem o máximo torque possível, contribuindo fortemente para a rotação. Isso está esquematicamente demonstrado na Fig. 5.1, em que a menor orientação (menor ângulo) corresponde para um possível valor de  $\theta_{ss}$  e a com maior orientação (maior ângulo) corresponde para um possível valor de  $\theta_{ch}$ . No primeiro caso, as forças do substrato são iguais em magnitude e direção, não produzindo torque no dímero. No segundo caso, elas são iguais em magnitude mas tem direções opostas, produzindo assim o máximo torque possível. Um fato óbvio e importante, é que estes ângulos característicos são dependentes de  $\zeta$ .

Os resultados e as explicações analíticas nesta sub-seção chamam atenção para a depen-

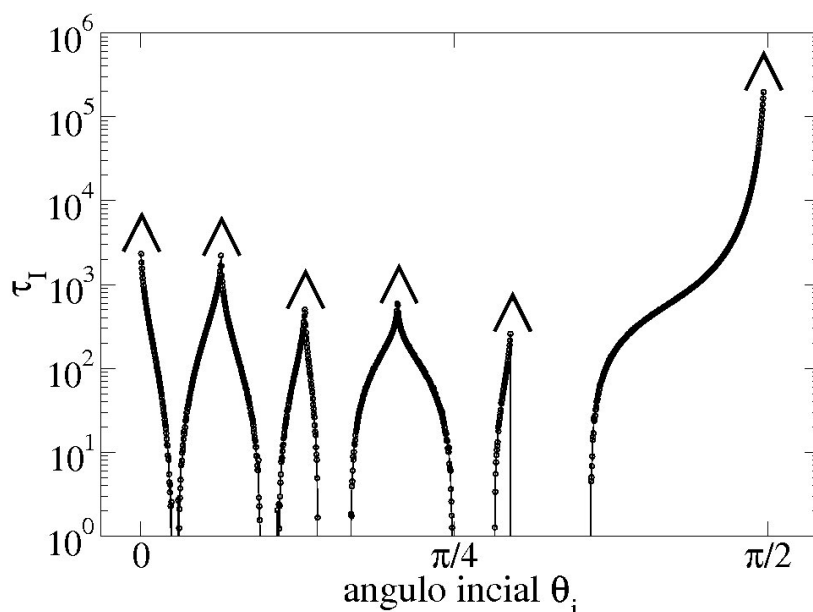


Figura 6.3: Gráfico semi-logarítmico do tempo transcorrido antes de alta dissipação como função da orientação angular inicial para  $\zeta = 5\pi$ . As setas representam que tomando o limite nos máximos,  $\tau_I$  tende para infinito.

dência com as condições iniciais. Foi relatado que dependendo do ângulo inicial escolhido, o dímero pode ou não ser amortecido, isto é, as equações de movimento podem ou não se acoplar durante a evolução temporal. Uma vez determinado  $\zeta$ , fica possível prever os ângulos característicos, estes que regem praticamente toda evolução do sistema.

### 6.2.3 Tempo Transcorrido Antes da Dissipação

Pode-se notar na Fig. 6.1 que existem dois tempos característicos:  $\tau_I$  (primeiro regime) e  $\tau_{II}$  (segundo regime), ambos marcados pelas barras verticais. A orientação inicial tem forte influência na duração de  $\tau_I$  (definido como o intervalo de tempo em que o dímero fica no estado inicial até atingir o estado de alta dissipação). Na Fig. 6.3 pode-se observar o comportamento de  $\tau_I$  frente a variação do ângulo inicial  $\theta_i$ . Os parâmetros usados para a construção desta figura são  $\gamma = 4$ ,  $\zeta = 5\pi$  e  $v_0 = 8\pi$ . As setas nesta figura representam condições em que  $\tau_I$  vai para infinito. O tempo em que o regime fica em  $\tau_I$  é maior comparado com os outros.

A orientação angular inicial tem papel relevante frente ao amortecimento efetivo, resultando em tempos maiores antes da dissipação, nas proximidades das setas. Enfim, a questão que surge: existe uma solução analítica da velocidade do centro de massa em cada um dos regimes? É esta a questão a ser discutida na próxima seção.

### 6.2.4 Soluções Para Velocidade

A seguir será desenvolvida a solução analítica para os regimes 1 e 3 (A), e o regime 2 (B). Na primeira parte explicitamos os principais passos (no Apêndice A se encontra o desenvolvi-

mento completo). Na segunda parte, por mais simples, todo cálculo é demonstrado. Após isto, comparamos as soluções analíticas com as simulações, demonstrando a eficácia destas soluções.

### A. Regime 1 e Regime 3

Levando em consideração que as observações numéricas mostram que  $\theta$  permanece aproximadamente constante em cada um dos três regimes, e que no primeiro regime ( $\theta_i$ ) e no terceiro regime ( $\theta_{ss}$ ) ele não oscila, pode-se procurar por uma solução para a primeira das Eqs. (5.7), considerando:

$$\cos(\zeta \sin \theta) = A, \quad (6.3)$$

onde  $A$  é uma constante positiva. Portanto, com este argumento, a primeira das Eqs. (5.7) se torna uma equação do tipo:

$$\frac{d^2 Y}{dz^2} + \sin Y(z) = 0. \quad (6.4)$$

Esta expressão, que é a equação do pêndulo plano, pode ser resolvida [109] em termos das funções elípticas Jacobianas  $dn$  ou  $cn$  (ver Apêndice A). Considerando que o valor de  $dY/dz$  em  $z = 0$  é descrito por  $\mathcal{V}_0$ , a solução da Eq. (6.4) é:

$$\frac{dY(z)}{dz} = \mathcal{V}_0 dn \left( \frac{\mathcal{V}_0 z}{2}, \frac{2}{\mathcal{V}_0} \right), \quad (6.5)$$

onde  $2/\mathcal{V}_0$  é o módulo elíptico e  $\mathcal{V}_0 z/2$  é o argumento de  $dn$ . Usando este resultado e escrevendo  $z = \sqrt{A}\tau$  na primeira equação das Eqs. (5.7) é possível obter a seguinte solução para uma velocidade inicial  $v_0$ :

$$v(\tau) = v_0 dn \left( \frac{v_0 \tau}{2}, \frac{2\sqrt{A}}{v_0} \right). \quad (6.6)$$

Esta solução pode ser utilizada quando respeitado o critério de que  $v_0 > 2\sqrt{|\cos(\zeta \sin \theta)|}$ . Esta função,  $dn$ , tem um comportamento exatamente igual ao da velocidade do centro de massa no primeiro regime. Resultados numéricos comparados com esta solução estão demonstrados na Fig. 6.4.

No terceiro regime, quando a velocidade é amortecida totalmente e decai para valores baixos o suficiente, pode-se aplicar as mesmas transformações acima para descobrir uma solução neste regime. Quando  $v_0 < 2\sqrt{|\cos(\zeta \sin \theta)|}$ , a solução é descrita por um  $cn$ :

$$v(\tau) = v_0^1 cn \left( \sqrt{A}\tau, \frac{v_0^1}{2\sqrt{A}} \right) = v_0^1 cn \left( \tau, \frac{v_0^1}{2} \right), \quad (6.7)$$

em que o lado direito foi escrito considerando o fato de que no terceiro regime a orientação angular é  $\theta_{ss}$ , portanto  $A \rightarrow 1$ . O valor da velocidade inicial  $v_0^1$  no terceiro regime é definido como o valor da velocidade quando entra no terceiro regime. A função  $cn$  oscila ao redor de zero, e é a solução para velocidade no terceiro regime. Resultados numéricos comparados com esta solução também estão mostrados na Fig. 6.4.

Partindo do fato que  $\theta$  é constante e não oscila na primeira e terceira regiões, é possível reescrever a Eq. (5.7) com estes novos argumentos e achar uma solução para a velocidade do centro

de massa nestes regimes. As soluções propostas são comparadas com os cálculos numéricos na Fig. 6.4 comprovando a validade em toda esta parte analítica. A seguir apresentamos uma solução analítica para o segundo regime.

### B. Regime 2

No segundo regime é possível notar para que a velocidade do centro de massa possui um comportamento do tipo de lei de potências. Também é possível notar que o ângulo realiza pequenas oscilações ao redor de um valor constante  $\theta_{ch}$ , e este ângulo satisfaz  $\sin(\zeta \sin \theta_{ch}) \approx 1$ , desta forma pode-se reescrever a Eq. (5.7) como:

$$\ddot{\theta} + \gamma\dot{\theta} = (1/\zeta) \cos \theta_{ch} \cos y. \quad (6.8)$$

Esta equação representa uma partícula livre amortecida com uma força (co)sinusoidal aplicada e uma frequência proporcional à velocidade do centro de massa. O deslocamento desta partícula livre é  $\theta$ , a taxa de amortecimento é  $\gamma$  e a intensidade desta força é  $(1/\zeta) \cos \theta_{ch}$ .

Resolvendo  $\cos y = \cos(\int_0^\tau v(s) ds)$  em suas componentes de Fourier com frequências  $\omega_i$  e chamando o produto de  $(1/\zeta) \cos \theta_{ch}$  por cada coeficiente correspondente de Fourier de  $B_i$ , pode-se reescrever a Eq. (6.8) como :

$$\ddot{\theta} + \gamma\dot{\theta} = \sum_i B_i \cos \omega_i \tau. \quad (6.9)$$

O ângulo  $\theta$  pode ser decomposto em componentes  $\theta_i$ , cada um satisfazendo após os transientes desaparecerem, a seguinte expressão:

$$\theta_i(\tau) = \frac{B_i}{\sqrt{\omega_i^4 + \omega_i^2 \gamma^2}} \cos(\omega_i \tau - \delta_i). \quad (6.10)$$

Aqui o fator de atraso  $\delta_i$  é igual a  $\tan \delta_i = -\gamma/\omega_i$ . A absorção da energia do movimento do centro de massa para a coordenada rotacional ocorre em uma taxa  $P$  que é equivalente ao produto do torque pela velocidade angular (em unidades dimensionais):

$$P = 2m \left(\frac{a}{2}\right)^2 \gamma \left(\frac{2\pi}{b}\right) \sqrt{\frac{u_0}{m}} \dot{\theta}^2, \quad (6.11)$$

que, reescrevendo em termos da Eq. (6.10) tem-se:

$$P = 2m \left(\frac{a}{2}\right)^2 \gamma \left(\frac{2\pi}{b}\right) \sqrt{\frac{u_0}{m}} \sum_i \left(\frac{d\theta_i}{dt}\right)^2, \quad (6.12)$$

tomando a média temporal na Eq. (6.12) (Eq. (6.10) contém um termo (co)sinusoidal que elevado ao quadrado irá contribuir com um fator de 1/2):

$$P = \frac{ma^2}{4} \gamma \left(\frac{1}{\zeta} \cos \theta_{ch}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{b} \sqrt{\frac{u_0}{m}}\right) \sum_i \frac{B_i \omega_i^2}{\omega_i^4 + \omega_i^2 \gamma^2} \quad (6.13)$$

Restringindo esta análise para apenas as situações em que se pode substituir a soma em  $i$  por apenas um termo envolvendo uma frequência média  $\omega_a$ , tem-se:



$$\cos\left(\int_0^t v(s) ds\right) \approx \cos \omega_a t. \quad (6.14)$$

em que  $\omega_a$  quando escrito em unidades adimensionais é igual a velocidade do centro de massa.

Vamos aplicar um argumento de balanço de energia para entender como se dá a perda de energia translacional do sistema. A energia perdida pelo centro de massa pode ser obtida pelo cálculo do ganho de energia da coordenada rotacional. Calculando a taxa de dissipação da energia cinética do centro de massa, que é proporcional à  $d/dt(1/2)(2mv^2)$ , e equacionando estas duas taxas para obter a equação geral da lei de potências do decaimento da velocidade, chega-se a seguinte expressão (em coordenadas adimensionais):

$$\frac{dv}{d\tau} = -\frac{\gamma \cos^2 \theta_{ch}}{2v(v^2 + \gamma^2)}. \quad (6.15)$$

Se  $v \gg \gamma$ , obtém-se:

$$\frac{dv}{d\tau} = -\frac{\gamma \cos^2 \theta_{ch}}{2v^3}. \quad (6.16)$$

É interessante notar que a diferença relevante entre este caso e o caso do trabalho vibracional [72], é que neste trabalho temos uma partícula livre ao contrário de um oscilador harmônico. A Eq. (6.16) é uma expressão com comportamento de lei de potências com um expoente de valor 3. A solução portanto para  $\tau_{II}$ , segundo regime, da velocidade do centro de massa é:

$$\tau_{II} = \frac{v_0^4}{2\gamma \cos^2 \theta_{ch}}. \quad (6.17)$$

Na Fig. 6.4 está representado o resultado das simulações numéricas em comparação com as soluções analíticas propostas. As três caixas representam o resultado da ampliação dos três diferentes regimes e mostram excelente acordo entre simulações e as expressões analíticas propostas em termos de funções elípticas Jacobianas e a lei de potências. A caixa superior a direita mostra a solução  $dn$  (Eq. (6.6)) para o primeiro regime na cor clara, e as simulações em cor escura. A caixa inferior esquerda mostra igualmente a solução  $cn$  (Eq. (6.7)) para o terceiro regime. A caixa que está situada no meio a direita representa a média da lei de potências dada pela Eq. (6.16).

Estas três equações compõem a nossa descrição analítica da evolução da velocidade do centro de massa nos três regimes deste sistema. Verifica-se que esta proposta analítica descreve o sistema com alta precisão. As únicas modificações feitas nos resultados analíticos deduzidos foram a obtenção de  $v_0^1$  nas simulações e o ajuste da fase na expressão analítica para um único ponto no tempo.

## 6.2.5 Comparação com o Modelo Vibracional

É instrutivo comparar o modelo rotacional com o modelo vibracional analisado anteriormente na literatura [72, 74, 75] e se perguntar quais são as relações precisamente compartilhadas entre eles. Nos dois sistemas, as massas compreendendo o dímero experimentam as forças do substrato essencialmente da mesma forma. Como as forças do substrato atuam apenas na direção horizontal, consideram-se as posições das duas massas no sistema vibracional, mas apenas a projeção de suas posições no eixo horizontal no sistema rotacional. Embora o

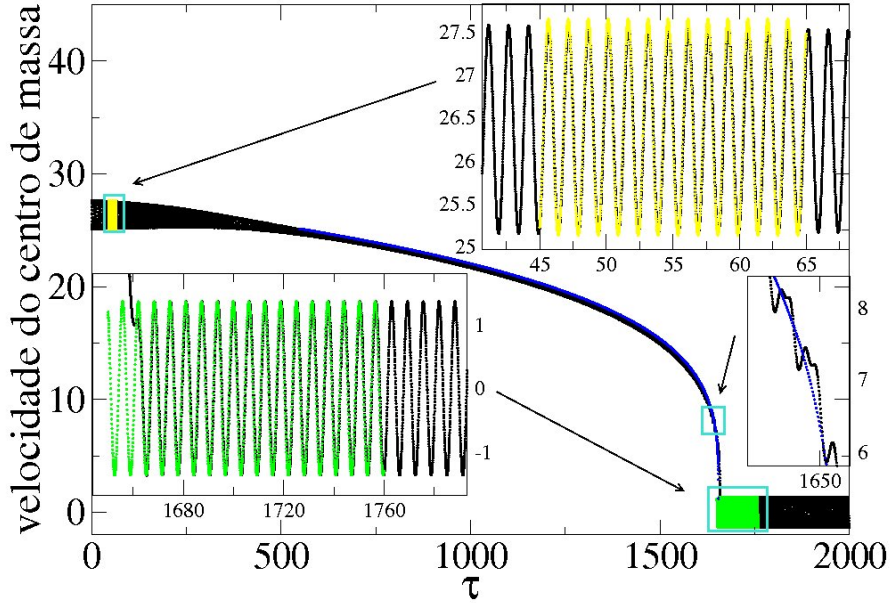


Figura 6.4: Comparação da teoria analítica proposta neste trabalho frente aos cálculos numéricos nos três regimes. Os parâmetros usados para a construção desta figura nas simulações foram  $\zeta = 5$ ,  $\theta_i = 1.3$ ,  $v_0 = 8\pi$  e  $\gamma = 4$ .

dímero rotacional seja rígido, suas projeções horizontais variam temporalmente. Esta variação é representada por um oscilador harmônico com uma constante elástica finita de uma mola em um dímero vibracional. Para o caso do dímero rotacional essa constante assume valor zero. Esta é uma diferença importante. É exatamente esta a diferença que explica porque na seção anterior foi usado o argumento de uma partícula livre para se obter a derivação da expressão da lei de potências, em frente ao argumento do oscilador harmônico usado no caso vibracional.

Pela frequência natural ser zero no dímero rotacional, pode-se pensar que este caso é menos complexo que o caso do dímero vibracional. Entretanto, o caso rotacional é mais complexo quando visto por um outro ponto de vista. O deslocamento do dímero vibracional é linear, mas o do rotacional é planar, resultando num modelo muito mais complexo. O lagrangiano do dímero vibracional é:

$$\mathcal{L} = m \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \left( \frac{dx_-}{dt} \right)^2 \right] + 2k(x_-^2 - ax_-) + 2u_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{b}\right) \cos\left(\frac{2\pi x_-}{b}\right), \quad (6.18)$$

onde  $k$  é a constante elástica de vibração da mola,  $x = (1/2)(x_1 + x_2)$  é a coordenada do centro de massa e  $x_- = (1/2)(x_1 - x_2)$  é a coordenada interna. Fazendo a mesma transformação de escalas feitas para o caso rotacional, adicionando o termo de amortecimento e reescrevendo a coordenada interna como:

$$\xi = \frac{x_1 - x_2 - a}{a} = \frac{2\pi x_-}{b\zeta} - 1, \quad (6.19)$$

se chega num conjunto de equações semelhante a Eq. (5.7):

$$\begin{aligned} \ddot{y} &= -\sin y \cos [\zeta(\xi + 1)] \\ \ddot{\xi} + \Omega^2 \xi &= -\frac{1}{\zeta} \cos y \sin [\zeta(\xi + 1)] - \gamma \dot{\xi}. \end{aligned} \quad (6.20)$$

A frequência natural de vibração em unidades adimensionais resulta:

$$\Omega = (2\pi b) \sqrt{\frac{2k}{u_0}}. \quad (6.21)$$

As Eqs. (6.20) são as utilizadas nos trabalhos vibracionais [72, 74, 75], porém estão escritas em unidades adimensionais.

A comparação direta entre as equações vibracionais e rotacionais revela primeiramente que no caso rotacional não existe o termo com a frequência natural, pois neste caso o dímero é rígido em relação a vibração ( $k = 0$ ). Outra revelação é que para a expressão rotacional existem as partes trigonométricas mais complexas, relacionadas diretamente com a orientação angular. Estas duas expressões são similares exceto pelo fator linear  $\xi + 1$  no caso vibracional e pelo fator não linear  $\sin \theta$  no caso rotacional.

A evolução no sistema rotacional para pequenos ângulos pode ser descrita a partir das Eqs. (5.7), considerando  $z = 1 + \xi$  e que  $\sin \theta \approx \theta$ , este pequeno ângulo  $\theta = z$ , de forma que:

$$\begin{aligned} \ddot{y} &= -(\sin y) \cos \zeta z \\ \ddot{z} + \Omega^2(z - 1) &= -\frac{1}{\zeta} (\cos y) \sin \zeta z - \gamma \dot{z}. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Apesar de a forma das Eqs. (6.20) e (6.22) ser igual nos dois casos, e a Eq. (6.22) estar escrita da maneira mais próxima possível da equação vibracional, elas não podem ser consideradas as mesmas. Isto não é atingido nem usando aproximações para pequenos ângulos e pequenas oscilações. O termo  $\Omega$  sempre estará presente.

Por outro lado, as similaridades entre os dois modelos permitiram um entendimento mais detalhado do caso vibracional, este que foi estudado em vista apenas da lei de potências. No trabalho vibracional, foi estudado apenas o segundo regime, lei de potências, pois o primeiro regime era praticamente invisível, e o terceiro permanecia como uma dúvida não respondida. Neste trabalho foi possível controlar o atrito efetivo, conseqüentemente  $\tau_f$ , e descrever detalhadamente as soluções desta primeira região. Uma questão em aberto ainda é o terceiro regime. Para o caso rotacional, quando a orientação angular alcança um dos valores de  $\theta_{ss}$ , a projeção do dímero e as posições na direção horizontal adquirem exatamente a mesma fase do comprimento de onda do substrato do potencial. A ausência de qualquer força elástica significa que o acoplamento desaparece completamente. O centro de massa (assim como as massas) oscila na direção horizontal num estado estacionário e a amplitude das oscilações nunca decai. Este é um resultado peculiar que não é obtido no sistema vibracional. No mesmo estágio de evolução temporal, exceto para valores especiais de  $\zeta$ , em que o comprimento de equilíbrio do dímero é igual ao comprimento de onda do substrato, as massas em geral experimentam forças em direções opostas. Neste caso o acoplamento persiste e a energia do centro de massa vai decaindo vagarosamente.

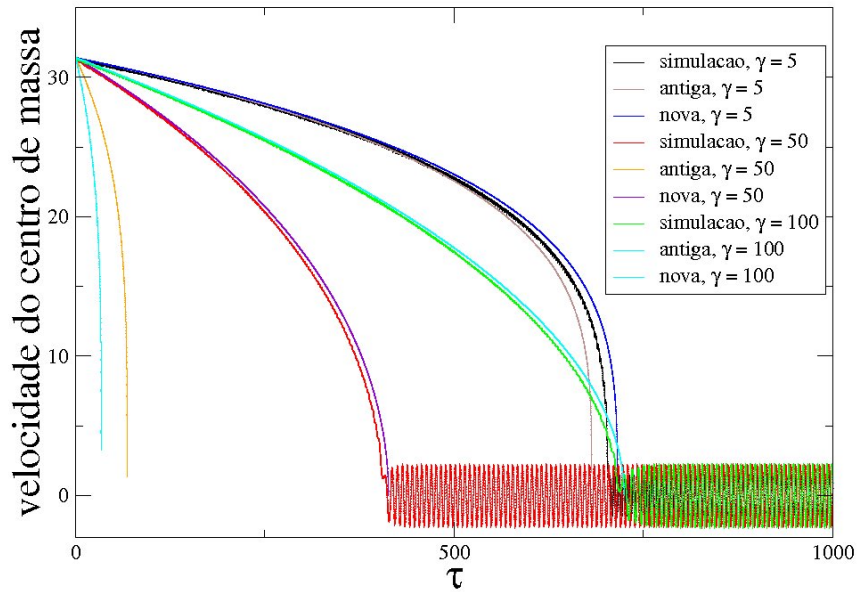


Figura 6.5: Evolução temporal do centro de massa. Comparação entre simulação numérica (simulacao), equação proposta antiga (antiga) e equação proposta generalizada (nova), para três diferentes valores de  $\gamma$ .

### 6.2.6 Solução Geral para Velocidade

No trabalho [72] foi proposta uma lei de potências para explicar o amortecimento da velocidade do centro de massa. A expressão obtida era do tipo da Eq. (6.16), porém, para o dímero vibracional. Esta expressão tem resultados satisfatórios para casos em que a velocidade do centro de massa é muito maior frente ao coeficiente de amortecimento. Quando essa velocidade é de mesma escala ou menor que esse coeficiente essa expressão não é mais satisfatória. Tiwari *et al.* [75] estudaram o problema do dímero vibracional detalhadamente e propuseram uma solução generalizada para a velocidade do centro de massa. Nesse trabalho os autores desenvolveram uma solução para a Eq. (6.20) que é válida para qualquer valor de  $\gamma$ . Aplicando os mesmos passos daquele trabalho obtém-se a relação para o caso rotacional, com uma aplicação mais geral que a Equação (6.17)

$$\tau_{II} = \frac{v_0^4}{2\gamma \cos^2 \theta_{ch}} \left[ 1 - \left( \frac{v_c}{v_0} \right)^4 \right]. \quad (6.23)$$

em que  $v_c$  é a velocidade crítica para que o dímero fique confinado a um poço do potencial, portanto uma velocidade pequena. Usando esta expressão e comparando com simulações numéricas e com a equação antiga, Eq. (6.17), foi possível observar que no caso do dímero rotacional está solução é mais apropriada. Isto fica evidente na Fig. 6.5. Na figura estão comparados os resultados numéricos, a Equação antiga (6.17) e a Equação generalizada (6.23), para três diferentes valores de  $\gamma$ . Os valores dos parâmetros utilizados foram  $v_0 = 5\pi$ ,  $\theta_i = 0.71$ ,  $\gamma = 5, 50, 100$  e  $\zeta = 4\pi$ . Pode-se observar que quando  $\gamma = 5$  as duas equações satisfazem bem a solução. Porém

quando  $\gamma = 50$  e 100 apenas a equação generalizada coincide com a solução numérica.

## 6.3 Estado Estacionário

Aqui serão tratados todos resultados provenientes da dinâmica do dímero descrita pela Eq. (5.8). Todos resultados são desenvolvidos com uma força externa aplicada no centro de massa do dímero, portanto apenas a coordenada translacional está sujeita a uma força externa. Em todas seções a temperatura é zero, menos na última, onde é estudada como flutuações térmicas influenciam na dinâmica do dímero.

### 6.3.1 Condições de Deslizamento

Ao invés de lançar o dímero com uma velocidade translacional agora existe uma força aplicada. Como já estudado no Capítulo 4, um adátomo precisa de uma força mínima para superar a barreira de potencial. No caso do dímero, isto acontece também, porém com uma diferença peculiar, pois neste caso existe um grau de liberdade a mais. Conforme a inclinação do dímero, o centro de massa interage com o potencial diferentemente. Se a posição do centro de massa do dímero está num poço do potencial, e sua inclinação é zero, o caso é exatamente igual ao de um adátomo, as duas partículas sentem as mesmas forças do potencial, com a única diferença que a massa é duas vezes maior que em relação ao adátomo. Portanto, se o dímero tiver a mesma massa de um adátomo, a energia necessária para superar o potencial será a mesma do adátomo. Aplicando uma força próxima de colocar o adátomo em movimento, porém menor, variando a inclinação angular do dímero, e medindo a velocidade estacionária final foi possível obter a Fig. 6.6. Na sub-figura (a) a posição do centro de massa é  $\pi$ , um máximo do potencial, enquanto que na sub-figura (b) a posição é 0, um mínimo do potencial. Aplicando uma força em que o adátomo não superaria a barreira do potencial,  $F = 0.95$ , pois  $U_0 = 1$ , pode-se perceber que existem inclinações em que o dímero pode deslizar.

A possibilidade de deslizar está indissociavelmente conectada ao potencial efetivo que o dímero experimenta. Para tanto, isto é obtido aplicando esta mesma força  $F = 0.95$  em dímeros não rotantes, obtendo a média do potencial experimentado sobre o tempo para diferentes inclinações angulares. Como agora o dímero não pode rotar,  $\theta = \text{constante}$ . A Fig. 6.7 é obtida a partir das considerações acima. Pode-se notar a existência de quatro mínimos, estes que serão atingidos pela inclinação angular do dímero, dependendo de sua inclinação angular inicial. A figura é simétrica, os mínimos de 0 e  $\pi/2$  estão relacionados com o dímero iniciando seu movimento com inclinação angular próxima de 0 e de  $\pi/2$  respectivamente. Nestes dois casos o comportamento do dímero é igual ao do adátomo, pois as massas sentem as mesmas forças, e portanto a dinâmica não tem efeitos rotacionais. No caso de inclinações próximas de  $\pi/6$  (e no caso simétrico  $5\pi/6$ ), o dímero procura esta inclinação, pois é um mínimo local, atingindo um estado de equilíbrio. Este é o ângulo canalizado, já apresentado em seções anteriores. Isto explica a origem deste ângulo. É interessante notar que a segunda das Eqs. (5.8) contém o potencial efetivo que o dímero experimenta. A parte relevante é  $(1/\zeta) \sin y \cos(\zeta \sin \theta)$ . Diferentes forças e amortecimentos modificam o potencial efetivo, e o acoplamento é feito via o termo  $\sin y$ .

À luz destes primeiros resultados, pode-se estudar quais são os valores de forças para o limiar de deslizamento em função da inclinação angular inicial. Realizando simulações para duas posições diferentes do centro de massa, uma num máximo e a outra num mínimo foi possível

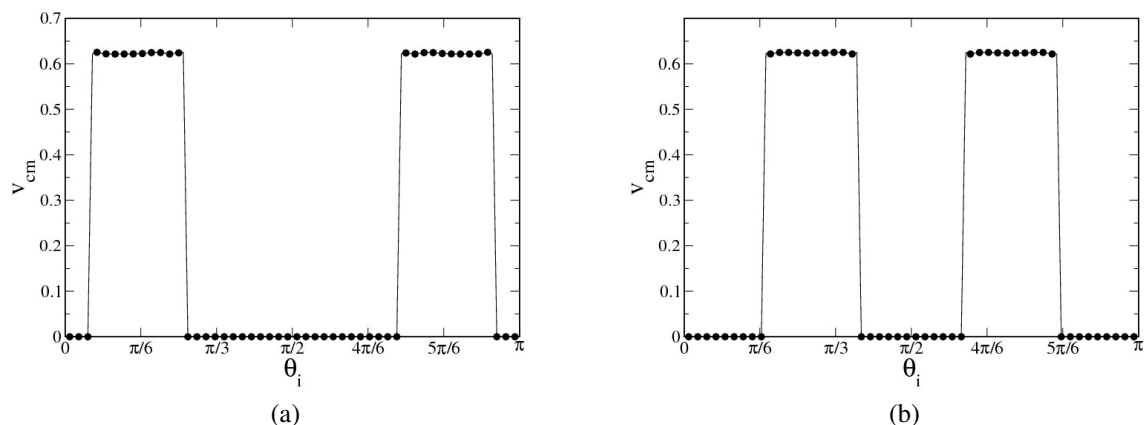


Figura 6.6: O efeito do ângulo inicial  $\theta$  na velocidade estacionária do centro de massa quando submetido a uma força externa constante: (a) centro de massa localizado em  $\pi$  (máximo do potencial); (b) centro de massa localizado em 0 (mínimo do potencial). A força externa é fixa e mesmas condições iniciais são utilizadas para ambas situações, mas devido a diferença da posição inicial do dímero, o comportamento é diferente. Valores dos parâmetros:  $\gamma_{e,i} = 1$ ,  $F_e = 0.95$  e  $\zeta = \pi$ .

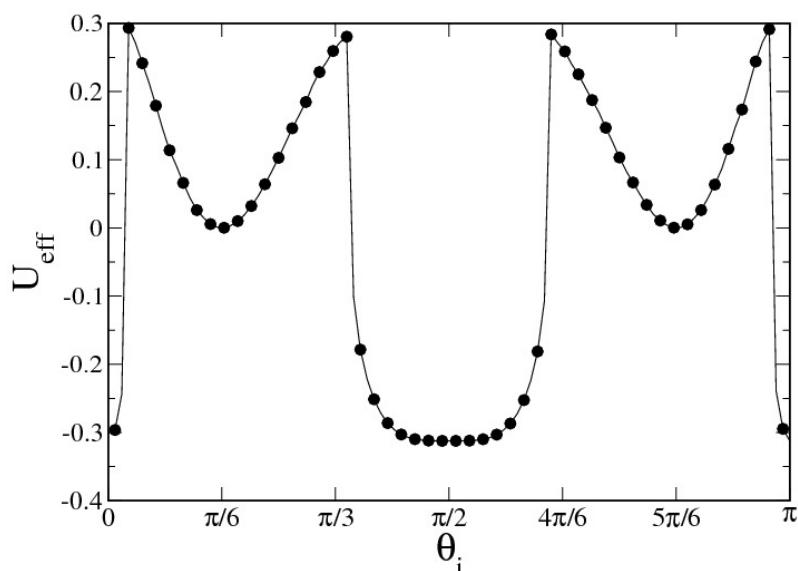


Figura 6.7: Representação do potencial efetivo  $\langle U_{eff} \rangle$ , como média temporal, experimentado por um dímero não rotante e sujeito a uma força externa. Parâmetros utilizados são  $\gamma_{e,i} = 1$ ,  $F_e = 0.95$  e  $\zeta = \pi$ .

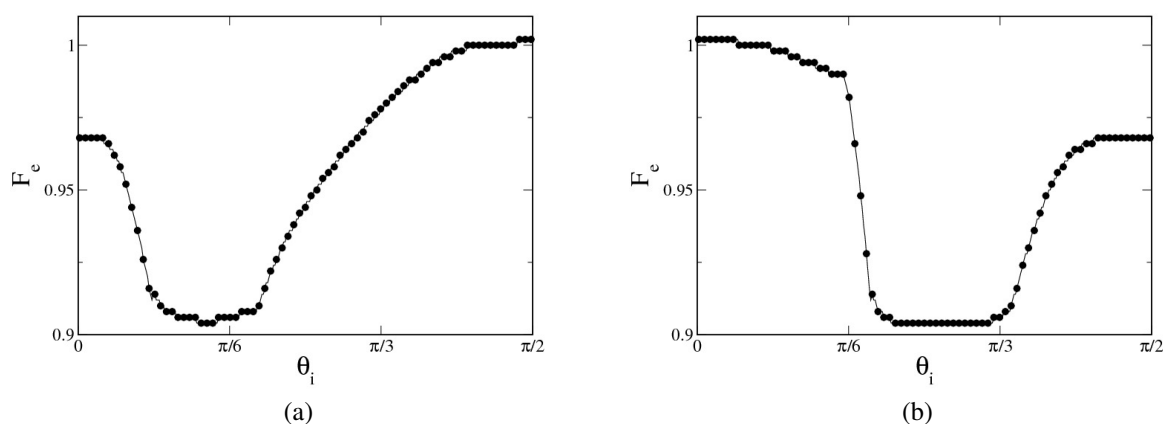


Figura 6.8: Mapeamento da força limiar necessária para o deslizamento do dímero em função da inclinação angular inicial com temperatura igual a zero. Posições iniciais do centro de massa: (a) centro de massa localizado em  $\pi$  (máximo do potencial); (b) centro de massa localizado em 0 (mínimo do potencial). Valores dos parâmetros:  $\gamma_{e,i} = 1$  e  $\zeta = \pi$ .

obter a Fig. 6.8. Na Fig. 6.8 (a) a posição do centro de massa está localizado num máximo, e na (b) a posição está num mínimo. As duas figuras tem uma natureza complementar. O mapeamento da força limiar de deslizamento está demonstrado nesta figura. No caso em que o dímero pode ser considerado um adátomo (em (a)  $\theta_i = \pi/2$  e em (b)  $\theta_i = 0$ ) a força necessária para colocá-lo em movimento é a mesma em relação ao adátomo. Para todos outros casos a força de limiar para superar o atrito estático é menor. A geometria associada ao dímero permite este comportamento, de maneira a dirigir o limiar do atrito estático.

Um efeito interessante em que pode-se pensar para fazer o dímero atingir o estado mais propício para deslizamento no início da dinâmica (e. g. um ponto da Fig. 6.8 com força mínima de limiar), sem se preocupar com a posição inicial do centro de massa ou inclinação angular inicial é conferir uma velocidade angular inicial, para ele. Para uma força  $F_e \geq 0.95$  como exemplo, o dímero necessita uma velocidade angular inicial  $\omega_i \geq 0.5$  para que aconteça sempre o deslizamento.

Pode-se perceber que na Fig. 6.6, o valor de velocidade para o qual o dímero está deslizando é 0.6, muito menor que  $F_e/\gamma_e = 0.95$ . Isto está relacionado com efeitos não lineares, que serão tratados na próxima seção.

### 6.3.2 Evolução Temporal e Potências Características

Três métodos foram utilizados para o entendimento da dinâmica do dímero. O primeiro é uma análise da evolução temporal do dímero. Tomando um ponto da Fig. 6.8 como condição inicial e estudando a evolução temporal de  $\theta$ ,  $v_{cm}$  e  $\omega$ , é possível identificar três diferentes tipos de dinâmicas. O segundo método é a obtenção da curva da característica da força-velocidade, já discutida anteriormente. O terceiro é desenvolvido através de um balanço de energia, comparando a potência dissipada com a potência rotacional.

#### A. Primeira Dinâmica: Adátomo

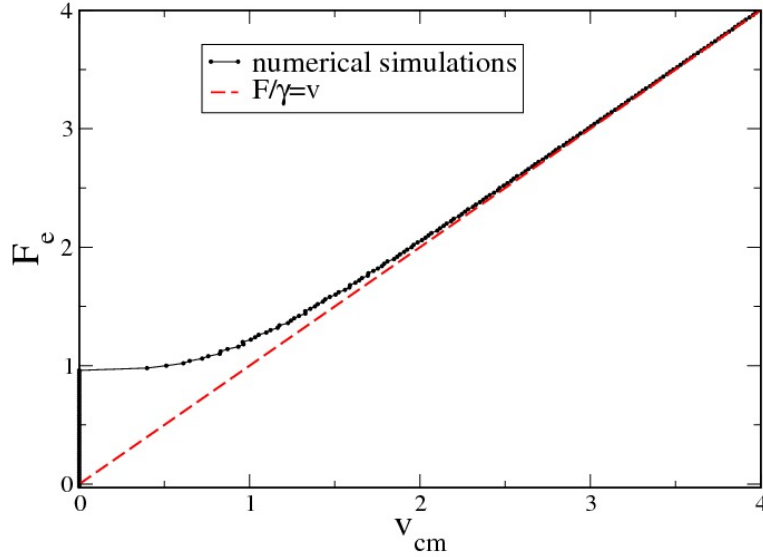


Figura 6.9: Curva da característica da força-velocidade.  $\theta_i \approx 0$  e  $\pi/2$ , a dinâmica fica igual ao do adátomo. Parâmetros utilizados são  $\gamma_{e,i} = 1$ ,  $F_e = 1.0$  e  $\zeta = \pi$ .

A primeira dinâmica que emerge, está restrita para quando  $\theta_i \approx 0$  e  $\pi/2$  (para  $\zeta = \pi$ ). Nestas condições as partículas experimentam as mesmas forças, e portanto não é produzido torque. Na Fig.6.9 pode-se observar a característica da força-velocidade. Como já discutido anteriormente, nestas condições o dímero tem o mesmo comportamento do adátomo, já revisado no Cap. 4.

### B. Segunda Dinâmica: Movimento Pendular

Considere o seguinte caso: o dímero com uma leve perturbação ao redor do ângulo  $\pi/2$  com  $\zeta = \pi$ , e sua dinâmica apenas para valores de força com magnitude comparável à da corrugação do substrato (no caso deste trabalho  $\approx 1$ ). O dímero e o substrato estão comensurados. Analisaremos como esta perturbação na inclinação angular experimentada pelas partículas do dímero. Precisamos analisar duas posições especiais iniciais do CM, que resumem todas as outras possíveis. As duas posições iniciais são com o CM localizado em 0 (mínimo) e em  $\pi/2$  (máximo).

No primeiro caso, o CM está localizado num mínimo, e portanto as partículas próximas de máximos. A contribuição de uma pequena variação na inclinação resulta num torque com natureza não restauradora, contribuindo para que o dímero gire se afastando de valor  $\pi/2$ . No caso do CM estar localizado num máximo, as partículas estão localizadas em mínimos, e a perturbação resulta num torque restaurador.

As partículas deslocam-se mais lentamente quando estão próximas de máximos do potencial. Em vista deste fato, o dímero permanece mais tempo sobre a ação de um torque não restaurador. Portanto, com uma inclinação próxima de  $\pi/2$ , após um intervalo de tempo suficientemente grande o dímero irá girar se afastando de  $\pi/2$ .

A análise anterior do potencial efetivo para o dímero, porém com força externa diferente, resulta na escolha de inclinações, indicando os mínimos do potencial efetivo. Quanto mais próximo de  $\pi/2$  for o ângulo inicial, menor será o torque efetivo, e portanto mais tempo será



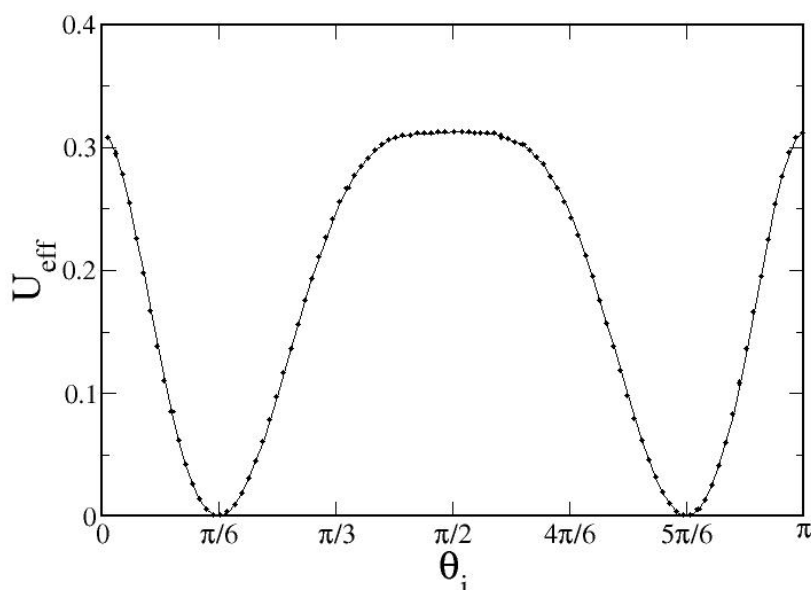


Figura 6.10: Representação do potencial efetivo  $\langle U_{eff} \rangle$ . Pode-se notar os mínimos relacionados com inclinações distintas, e a forma do potencial, em que representa um torque efetivo muito pequeno quando o dímero está com a inclinação angular inicial próxima de  $\pi/2$ . Parâmetros utilizados são  $\gamma_{e,i} = 1$ ,  $F_e = 1.0$  e  $\zeta = \pi$ .

necessário para atingir o ângulo canalizado (mínimos do potencial). Realizando simulações numéricas iguais as da Fig. 6.7, porém agora para uma força externa igual a 1, pode-se notar todas deduções atingidas acima (ver Fig. 6.10). A principal diferença deste potencial efetivo para o anterior se resume em que a força aplicada era menor que a força necessária para transpor o potencial, levando o dímero a permanecer no mínimo inicial para inclinações entre  $\pi/3$  e  $2\pi/3$ , resultando num potencial efetivo com um poço em torno de  $\pi/2$  muito largo, valores para os quais o dímero não desliza.

Simulações numéricas para a evolução temporal do dímero são mostradas na Fig. 6.11. Pode-se perceber dois regimes distintos para  $v_{cm}$ ,  $\omega$  e  $\theta$ . No primeiro regime, a  $v_{cm}$  realiza oscilações,  $\omega$  é muito pequeno e  $\theta$  se dirige para uma inclinação.  $\theta_i$  é um valor próximo de  $-\pi/2$ , e vai se deslocando vagarosamente para o valor canalizado, de acordo com a Fig. 6.10. No segundo regime a amplitude das oscilações da  $v_{cm}$  diminui drasticamente,  $\omega$  realiza oscilações em torno de zero, e  $\theta$  realiza oscilações ao redor de  $-\pi/6$ . Este segundo regime, é o estado estacionário que o dímero adquire. Pode-se perceber que o dímero realiza oscilações angulares que lembra um pêndulo, pois são de amplitudes constantes. Esta dinâmica está fortemente conectada com a dinâmica da parte transiente, primeiro e segundos regimes da Fig. 6.1.

A curva da característica da força-velocidade pode ser vista na Fig. 6.12. O comportamento é parecido com a Fig. 6.9. Existem três regimes distintos: um para forças pequenas onde existe um limiar de força para superar o atrito estático; um para forças grandes com comportamento linear (regime assintótico); e para força de mesma magnitude que a força necessária para transpor o potencial do substrato, com uma característica não linear. No regime não linear o dímero desliza sobre o potencial experimentando máximos e mínimos numa certa frequência, fazendo a  $v_{cm}$  realizar oscilações. Como o dímero não está com sua inclinação igual a  $\pi/2$  ou 0 (dinâ-

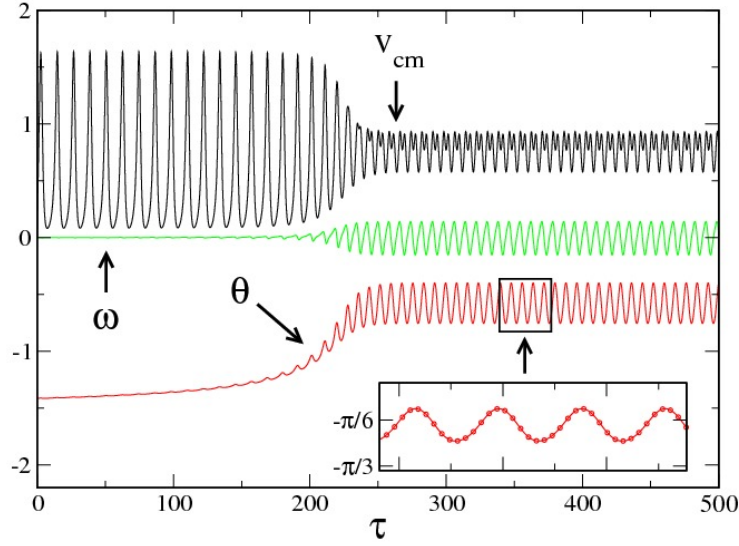


Figura 6.11: Evolução temporal do dímero para  $v_{cm}$ ,  $\omega$  e  $\theta$ . Pode-se notar dois regimes distintos, com uma transição abrupta entre eles. Parâmetros utilizados são  $\gamma_{e,i} = 1$ ,  $F_e = 1.0$ ,  $\theta_i = -0.45\pi$  e  $\zeta = \pi$ .

mico do adátomo), as partículas do dímero experimentam forças diferentes do potencial, dando origem a um movimento angular. A frequência angular com que o dímero se desloca está diretamente ligada com a frequência de oscilação da  $v_{cm}$ . Isto acontece pelo simples fato de que a frequência da variação do torque é dependente da força do substrato. Portanto num período de oscilação da frequência da  $v_{cm}$  existe a contribuição de um torque e na seguinte oscilação da frequência da  $v_{cm}$  acontecerá a contribuição novamente do torque, porém no sentido contrário. Logo a frequência angular é duas vezes menor que a frequência relacionada à coordenada translacional, e conforme a força varia, as variações destas duas frequências são exatamente iguais, resultando numa dependência linear entre elas.

Existe dissipação de energia no regime não linear. A força de dissipação  $F_d$  é:

$$F_d = F_e - \gamma_e v_{cm}, \quad (6.24)$$

então, a potência dissipada  $P_d$ :

$$P_d = (F_e - \gamma_e v_{cm})v_{cm} = F_d v_{cm}. \quad (6.25)$$

A força externa é aplicada apenas na coordenada translacional. Esta energia é dissipada pela coordenada interna (rotacional) via o acoplamento das Eqs. (5.8). A potência interna  $P_i$  é:

$$P_i = \mathcal{T} \cdot \omega. \quad (6.26)$$

em que  $\mathcal{T}$  é o torque. A potência dissipada e a potência interna podem ser comparadas para se ter um valor de quanto da energia é dissipada via coordenada interna. Definindo:

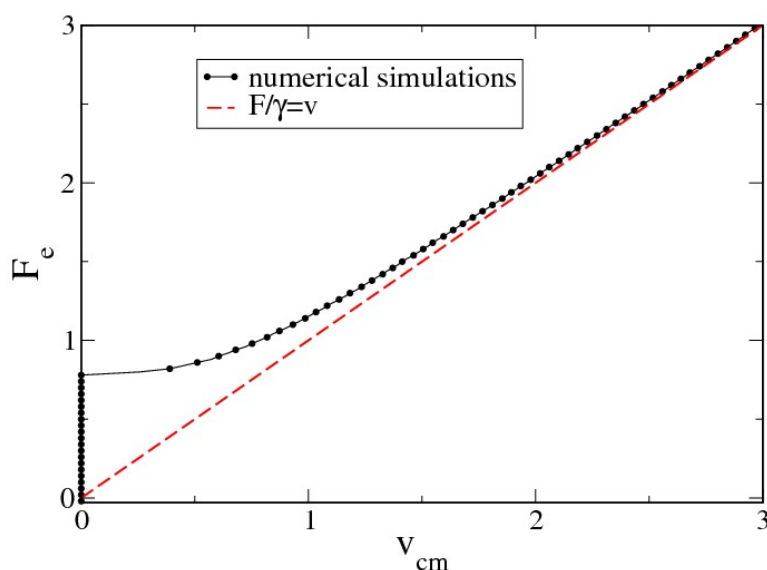


Figura 6.12: Curva da característica da força-velocidade. Parâmetros utilizados são  $\gamma_{e,i} = 1$  e  $\zeta = \pi$ .

$$\frac{P_i}{P_d} = \frac{\mathcal{T} \cdot \omega}{(F_e - \gamma_e v_{cm}) v_{cm}} = N_d, \quad (6.27)$$

em que  $N_d$  é a razão entre a potência rotacional e a potência total dissipada.

Simulações numéricas mostram na Fig. 6.13 a força de dissipação, está a mais potência dissipada e a potência rotacional como função da força aplicada. Pode-se notar que a força de dissipação (círculos) aumenta conforme a força externa aplicada diminui, até desaparecer por completo, região está representada pelo limiar de deslizamento. As duas potências tem a mesma forma, e seus máximos estão localizados no mesmo intervalo em que a força de dissipação atinge seu máximo. Conforme a força externa aumenta, existe a atenuação das potências, até atingirem o zero, juntamente com a força de dissipação. O gráfico interno nesta figura, representa como a potência interna varia com a potência total dissipada.

### C. Terceira Dinâmica: Movimento Rolante

A terceira dinâmica é descrita pelo dímero realizando voltas completas com uma frequência distinta. Isto é atingido diminuindo o amortecimento na coordenada interna  $\gamma_i$ . Ao diminuir o amortecimento, o dímero resiste menos ao torque resultante, de maneira a ter um movimento rotacional mais efetivo. Existe um limite em que o dímero vai parar de efetuar o movimento pendular e começara a realizar voltas completas. Na Fig. 6.14 pode-se verificar esta dinâmica. Como o dímero realiza rotações completas continuamente, a inclinação angular foi apresentada de maneira a manter um padrão de repetição para cada volta, assim como identificado na figura. Cada máximo da  $v_{cm}$  corresponde a passagem do CM por um mínimo. Existem diferenças de valores para a  $v_{cm}$  nos mínimos pois o dímero se encontra com inclinações diferentes nestes mínimos do potencial, resultando em forças resultantes diferentes. Desta maneira é possível

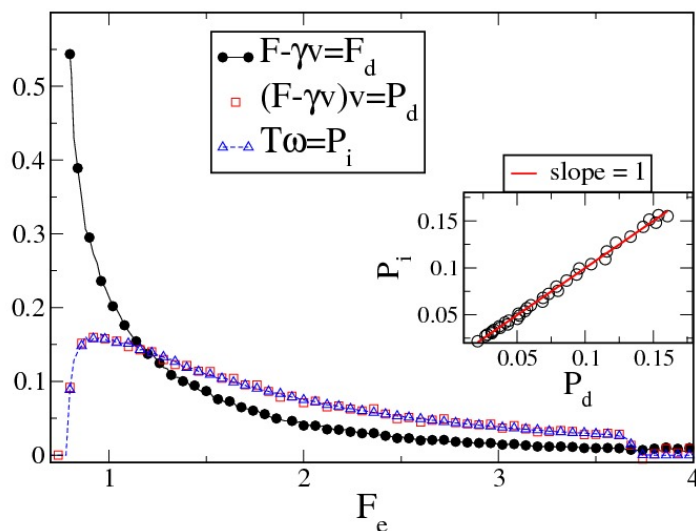


Figura 6.13: Simulações numéricas para a força de dissipação e as potências do dímero na dinâmica de movimentos pendulares. Três quantidades são exibidas: força de dissipação (círculos), potência dissipada (quadrados) e potência rotacional (triângulos). Pode-se notar que a força de dissipação atinge seu máximo conforme a força aplicada diminui. No gráfico interno pode-se conferir a regressão linear entre a potência rotacional e a potência dissipada, mostrando um caráter linear e de mesma ordem. Parâmetros utilizados são  $\gamma_{e,i} = 1$  e  $\zeta = \pi$ .

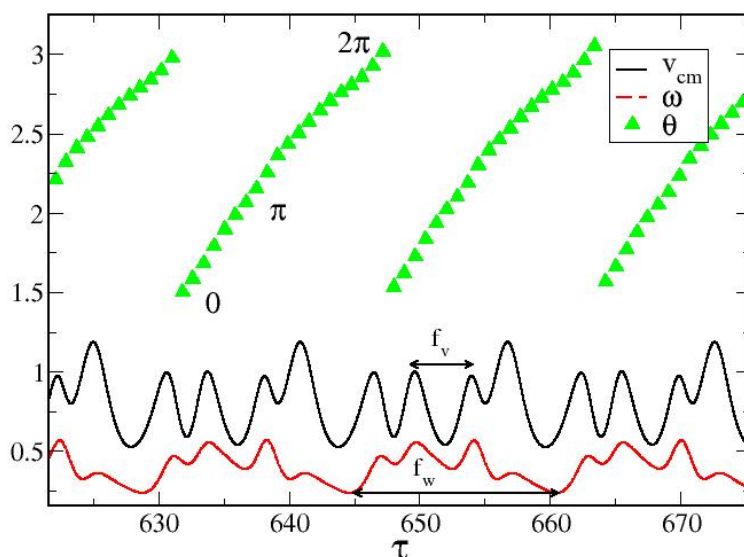


Figura 6.14: Evolução temporal do dímero realizando um movimento rolante.  $\theta$  foi renormalizado e rescalado para poder ser melhor apresentado. Barras horizontais indicam que a frequência angular é quatro vezes maior que a frequência de oscilação da  $v_{cm}$ ; Parâmetros utilizados são  $\gamma_e = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$ ,  $F_e = 1$  e  $\zeta = \pi$ .

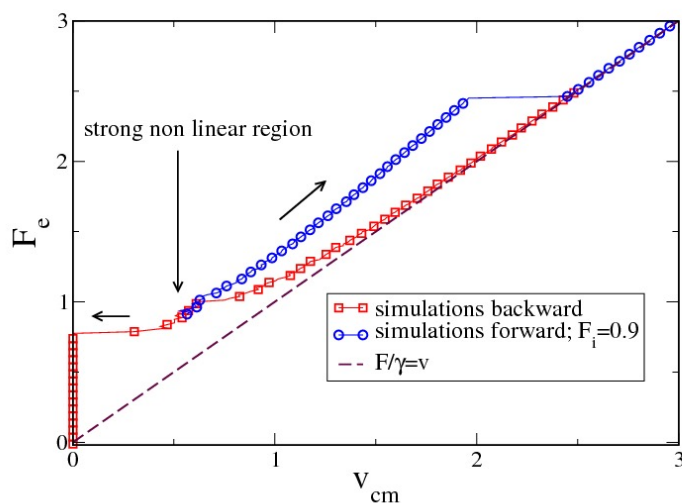


Figura 6.15: Curva da característica da força-velocidade com o dímero na dinâmica rolante. Quadrados representam simulações com decrementos de força, e círculos representam simulações para incrementos de força. Pode-se notar o surgimento de uma região altamente não linear, responsável pelo movimento rolante do dímero. Uma vez atingido este ponto com decrementos de força, faz-se incrementar a força, e obtém-se a construção completa deste gráfico, em que nota-se o surgimento de uma bi-estabilidade e histerese. Parâmetros utilizados são  $\gamma_c = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$ , e  $\zeta = \pi$ .

observar que a frequência da velocidade translacional é quatro vezes maior que a da velocidade angular. A dependência linear destas frequências como função da força aplicada continua existindo.

A velocidade angular nesta dinâmica tem uma média temporal diferente zero, resultando em uma dissipação de energia maior que nos casos anteriores. É esperado que isto se reflita de maneira a intensificar a região não linear na curva da característica da força-velocidade. Como pode ser observado na Fig. 6.15, este efeito realmente acontece, mas outros comportamentos surgem. Existem duas curvas nesta figura: simulações com decrementos de força representadas por quadrados; e simulações com incrementos de força representadas por círculos. No primeiro caso, conforme a força começa alta e vai diminuindo, o dímero realiza movimentos pendulares. Porém existe um limite de força (denotada no gráfico por uma grande seta na vertical), em que o dímero entra numa região altamente não linear. Como a força vai diminuindo, o potencial do substrato aumenta a perturbação no deslizamento do dímero, e como o amortecimento interno é pequeno, existe um limite em que o dímero começa a realizar o movimento rolante. Quando o dímero entra nesta região, sua  $v_{cm}$  que já estava num regime não linear, é deslocado para um regime altamente não linear. Se a força diminui o dímero permanece nesta dinâmica rolante até que seu movimento cesse. Mas se a força aumenta, como o dímero já se encontra neste estado, ele assim continuará, pois está provido de uma energia cinética rotacional alta, e portanto permanece num intervalo muito maior de forças nesta dinâmica em comparação com a simulação realizada para decrementos de força. Isto resulta no surgimento de uma bi-estabilidade, bem como o de uma histerese. Para analisar este comportamento altamente não linear, aplicaremos novamente o mesmo método utilizado na Fig. 6.13.

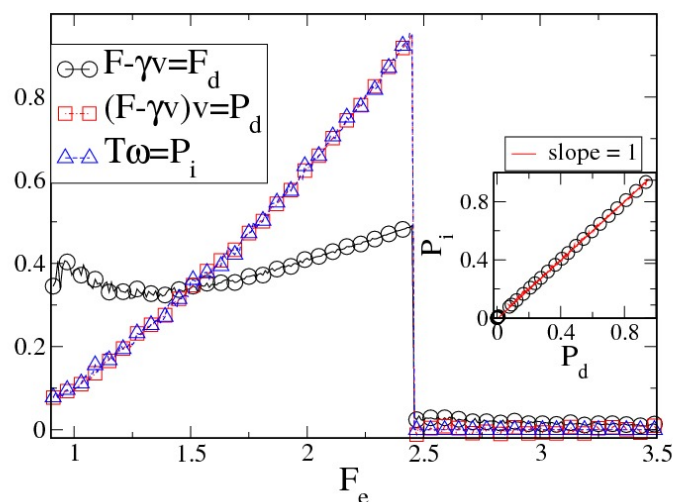


Figura 6.16: Simulações numéricas para a força de dissipação e as potências do dímero na dinâmica de movimentos rolantes. A força de dissipação permanece praticamente constante conforme a variação da força até que abruptamente assume o valor zero. As potências vão aumentando atingindo valores muito maiores que comparados com o movimento pendular. O gráfico interno mostra novamente uma dependência linear entre as duas potências. Parâmetros utilizados são  $\gamma_e = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$  e  $\zeta = \pi$ .

A Fig. 6.16 foi construída exatamente com o mesmo método da Fig. 6.13, porém com  $\gamma_i$  menor. A primeira característica diferente é o comportamento da força de dissipação: ao invés de diminuir conforme a força aumenta, ela permanece praticamente constante, para um valor próximo do máximo do caso pendular. A segunda característica é em relação às potências: elas tem um valor inicial aproximadamente igual àsquelas do caso pendular, mas ao invés de diminuir conforme a força aumenta, elas aumentam, chegando a atingir um valor máximo dez vezes maior que o valor inicial. No sub-gráfico pode-se observar a dependência entre a potência dissipada e a potência rotacional, novamente toda energia é dissipada via a coordenada rotacional.

De acordo com o trabalho do dímero vibrante [74], a comensuração afeta o comportamento da região não linear. Para o caso do presente trabalho, a Fig. 6.17 mostra como a comensuração afeta a região não linear. O gráfico é formado por cinco curvas, com o valor de  $\zeta$  variando de  $\pi$  até  $0.5\pi$ . Existem dois efeitos relevantes. O primeiro: conforme  $\zeta$  diminui, a força de dissipação também diminui, resultando em  $v_{cm}$  maiores enquanto o dímero realiza o movimento rolante. A segunda: conforme  $\zeta$  diminui, o intervalo de forças para que o dímero permanece no movimento rolante aumenta. Conforme  $\zeta$  diminui, o torque necessário para o dímero realizar uma volta completa diminui. Conforme  $v_{cm}$  aumenta, o potencial do substrato fica cada vez menos relevante para sua dinâmica. Portanto, o dímero fica mais propício a permanecer no movimento rolante para  $v_{cm}$  maiores quando  $\zeta$  é menor. Conforme  $\zeta$  assume valores menores que  $0.5\pi$ , a  $v_{cm}$  vai se aproximando assintoticamente para o valor de  $F_e/\gamma_e$ . No outro limite, conforme  $\zeta$  assume valores maiores que  $\pi$ , o dímero deixa de realizar o movimento rolante, assumindo apenas o movimento pendular. Isto acontece porque o comprimento total do dímero atinge valores em que o torque necessário para ele realizar uma volta completa é maior do que

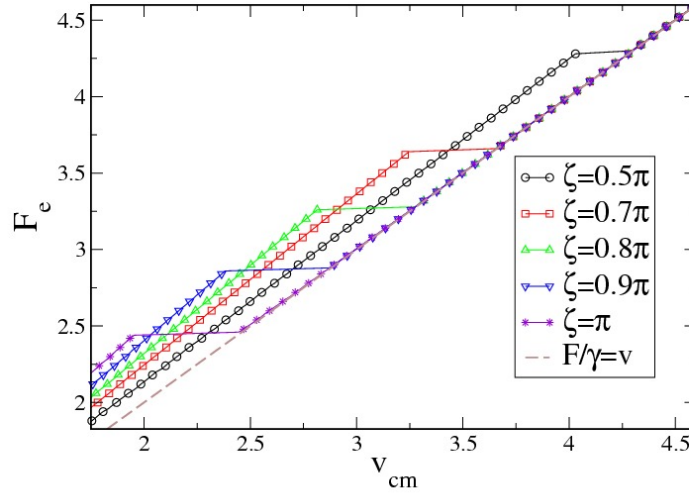


Figura 6.17: Simulações numéricas para o efeito da comensuração no movimento rolante. Conforme  $\zeta$  aumenta, o intervalo de força da região não linear diminui, e a força de dissipação aumenta. Parâmetros utilizados são  $\gamma_e = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$ ,  $F_e = 1$  e  $\zeta = \pi$ .

o torque efetivo do substrato.

### 6.3.3 Compreendendo as Dinâmicas

O movimento pendular e o movimento rolante são dinâmicas distintas e devem ser comportamentos que ocorrem em condições bem definidas. As dinâmicas do dímero estão intrinsicamente ligadas com os amortecimentos interno e externo, bem como com a força aplicada no sistema e a comensuração. Nesta seção iremos propor argumentos simples e concisos para determinar expressões aproximadas que ajudem a entender como estas dinâmicas surgem. Como primeiro passo, pelo potencial ser de forma sinusoidal, a velocidade do centro de massa experimenta os máximos do potencial numa frequência  $f_v$  de  $2\pi$  em coordenadas adimensionais e  $2\pi/b$  em coordenadas antigas:

$$f_v = \frac{2\pi}{b} v_{cm} \quad (6.28)$$

A coordenada interna experimenta os máximos do potencial numa frequência  $f_w$ :

$$f_w = \frac{w}{2\pi} \quad (6.29)$$

Sabe-se também que a frequência de oscilação rolante  $f_r$  é quatro vezes menor que a  $f_v$  (ver Fig. 6.14). Para o dímero completar uma volta completa, é necessário que o torque resultante seja maior que o amortecimento interno. O torque resultante no dímero é proveniente do termo do potencial da segunda das equações da Eq. (5.8). Portanto considerando a amplitude máxima deste torque  $1/\zeta$  e  $b = 1$  tem-se que:

$$\gamma_i < \frac{1}{\pi^2 \zeta v_{cm}} \quad (6.30)$$

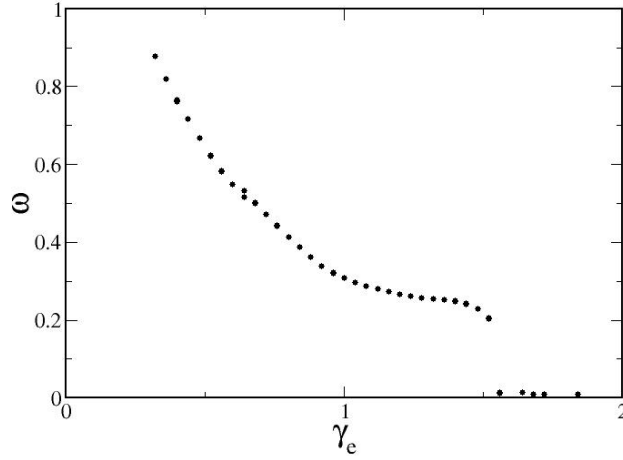


Figura 6.18: Simulações numéricas representando o intervalo em que o dímero desliza com movimento de rolamento. O limite máximo é  $\gamma_e = 1.5$ . Parâmetros utilizados são  $\gamma_i = 0.1$ ,  $F_e = 1$  e  $\zeta = \pi$ .

Se a Eq. (6.30) é satisfeita, o dímero terá condições de deslizar efetuando rotações completas. Note que, conforme  $v_{cm}$  diminui, o torque experimentado pelo dímero é muito mais efetivo, e de acordo com a Eq. (6.30), o dímero irá permanecer no estado rolante para uma região maior de valores compreendidos por  $\gamma_i$ . O limiar da  $v_{cm}$  define o valor máximo permitido para  $\gamma_i$  assumir de maneira que o dímero tenha o movimento rolante. No caso de  $\gamma_e = 1$  e  $\zeta = \pi$ , o menor valor que a  $v_{cm}$  atinge é cerca de 0.13, conferindo um valor máximo em cerca de 0.25 para  $\gamma_i$ .

Uma vez definido  $\gamma_i$ , para uma força externa e uma comensuração constante, é de se esperar que o dímero tenha um movimento rolante para um intervalo bem definido de  $\gamma_e$ . Isto porque, como a força está fixa, o único parâmetro que pode variar a  $v_{cm}$  é o  $\gamma_e$ . Para deduzir uma expressão que satisfaz estas condições, é necessário analisar a primeira equação da Eq. (5.8). Para que o potencial do substrato seja relevante, e efeitos não lineares ocorram, os termos de força externa e amortecimento externo tem que ser proporcionais ao do potencial do substrato. A amplitude máxima que este potencial possui é  $\pm 1$ . O único sinal que age de maneira destrutiva ao movimento é o negativo, representando a região anterior aos máximos. Numa média temporal, este termo contribui  $-0.5$ . Portanto:

$$F_e - \gamma_e v_{cm} - 0.5 \approx 0 \quad \rightarrow \quad \gamma_e \approx \frac{F_e - 0.5}{v_{cm}} \quad (6.31)$$

Esta aproximação é válida para quando existem efeitos não lineares. A força externa tem que obedecer  $F_e \geq 1$  para esta relação ter validade, pois para este intervalo de força o dímero sempre deslizará, salvo quando  $\theta_i = 0$  e  $\pi/2$ . Considerando as Eqs. (6.28), (6.29), (6.31) e que  $f_w = 4f_v$ , no caso do movimento rolante, com simples álgebra chega-se á:

$$\frac{\gamma_e}{\gamma_i} \approx \pi^2 \zeta (F_e - 0.5) \quad (6.32)$$

Esta relação é uma aproximação, deduzida para quando o dímero encontra-se no regime não linear, e com a consideração de que ele está no movimento rolante. Portanto apenas  $\gamma_e$  pode ser



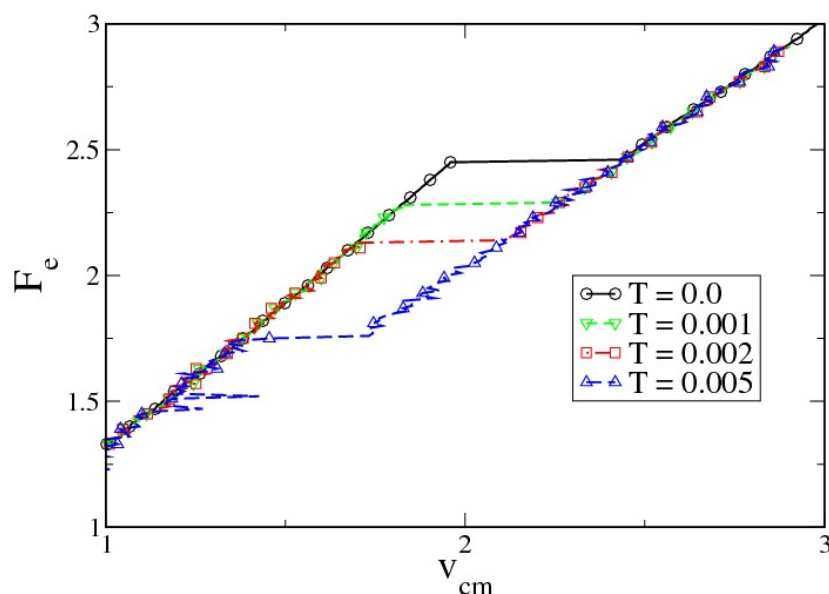


Figura 6.19: Simulações numéricas com temperaturas finitas realizadas para a dinâmica do deslizamento rolante. Conforme a temperatura aumenta, o intervalo onde acontece o efeito não linear diminui. Parâmetros utilizados são  $F_e = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$ ,  $\gamma_e = 1$  e  $\zeta = \pi$ .

considerada como uma variável. Uma vez dados os valores de todos parâmetros, esta aproximação irá prever o limite máximo que  $\gamma_e$  pode assumir sem que o dímero saia do estado rolante. Simulações numéricas foram efetuadas com valores de  $F_e = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$  e  $\zeta = \pi$ . De acordo com a expressão aproximada, é de se esperar que o valor limite que  $\gamma_e$  possa ter é 1.5. Na Fig. 6.18 no eixo horizontal está representado  $\gamma_e$ , e no eixo vertical a média temporal de  $\omega$ . Portanto se o dímero estiver no movimento rolante, o eixo y possuirá um valor não nulo. O gráfico foi obtido com dez sementes diferentes. Pode-se observar uma dependência decrescente de  $\omega$  em função de  $\gamma_e$ , o limite superior de  $\gamma_e \approx 1.5$ , e que após este limite a  $\omega$  é sempre nula. A previsão mostra serem úteis as aproximações e considerações adotadas.

### 6.3.4 Temperaturas Finitas

Em vista de todos resultados obtidos até agora, é lógico estudar como temperaturas finitas afetam a dinâmica no caso em que o regime não linear é intensificado. Resultados de simulações numéricas para o caso do dímero rolante com parâmetros de  $F_e = 1$ ,  $\gamma_i = 0.1$ ,  $\gamma_e = 1$  e  $\zeta = \pi$  podem ser analisados na Fig. 6.19. A primeira característica é o efeito de ruído, pois o dímero agora experimenta uma força aleatória. A segunda característica é que conforme a temperatura aumenta, o intervalo em que o dímero permanece no regime não linear diminui. Isto acontece pelo fato de que quanto maior forem estas perturbações provenientes da temperatura, menos o dímero deslizará sentindo as perturbações uniformes do substrato, desacoplando totalmente as coordenadas, diminuindo o movimento pendular e/ou rotante. Como terceira e última característica, acontece a diminuição do efeito de bi-estabilidade e histerese, de maneira que conforme a temperatura continue a aumentar, o comportamento não linear irá desaparecer por completo,

e o dímero deslizará novamente com natureza pendular.

---

# 7

*Not every end is the goal.  
The end of a melody is not  
its goal, and yet if a melody  
has not reached its end, it  
has not reached its goal. A  
parable.*

Friedrich Nietzsche

## Conclusões

O estudo do atrito é uma área muito vasta. Muitos trabalhos experimentais e teóricos foram e são desenvolvidos com o intuito de entender a origem, os efeitos instigantes, as complexas consequências de como os vínculos e condições iniciais afetam estes sistemas dissipativos e a melhor aplicação possível desses resultados. Nosso trabalho faz parte deste enorme conjunto de obras dedicadas a entender o atrito.

Especificamente, nosso âmbito foi direcionado para o entendimento de como efeitos rotacionais afetam a dinâmica amortecida de um dímero. Supõe-se que estes efeitos estejam relacionados com o comportamento de um lubrificante num limite ultra fino, em um regime de alta pressão e constituído por moléculas com uma forma geométrica similar a de dímeros. Isto acarretaria em uma conexão direta com pelo menos um dos pontos discutidos na introdução: o desgaste e a lubrificação.

A conclusão está dividida em duas partes, a primeira pertinente ao estado transiente, e a segunda referente ao estado estacionário.

### 7.1 Estado Transiente

O estudo de um modelo atípico e bastante simplificado, o dímero rígido deslizando sobre um substrato periódico unidimensional, amortecido na coordenada interna e podendo rotar no plano perpendicular a direção de deslizamento, se revelou possuidor de uma dinâmica altamente não linear. Foi possível obtenção de vários resultados interessantes, de características não lineares, e totalmente impossíveis de prever considerando apenas as equações de movimento (pois estas não possuem soluções analíticas exatas). Os principais resultados obtidos neste trabalho foram:

- A partir da análise das simulações numéricas da evolução temporal do dímero (Fig. 6.1) foi possível identificar que essa evolução temporal pode ser dividida em três regimes distintos. O primeiro caracterizado pela inclinação angular praticamente não mudando de valor inicialmente e a velocidade translacional oscilando periodicamente acima do seu valor inicial. O segundo pela inclinação angular evoluir temporalmente com pequenas oscilações ao redor de um valor constante ( $\theta_{ch}$ ), e a velocidade translacional decaindo como uma lei de potências. O terceiro regime caracterizado pela inclinação angular assumir um outro valor constante ( $\theta_{ss}$ ) e a velocidade translacional oscilar ao redor de zero. Outra observação relevante é que a primeira transição não é abrupta, mas a segunda é.
- Identificação de duas famílias de ângulos caracterizadas pelos últimos dois regimes.  $\theta_{ch}$ ,

ângulo canalizado, para o segundo regime e  $\theta_{ss}$ , ângulo estacionário, para o terceiro regime. Na Fig. 6.2 é possível analisar estas duas famílias de ângulos frente à variação da inclinação angular inicial. Soluções analíticas foram propostas para as previsões destes ângulos, como raízes das Eqs. (6.1) e (6.2). Fica evidente a relevância do parâmetro  $\zeta$  para estas soluções.

- O primeiro regime é caracterizado por um tempo  $\tau_I$ , transcorrido antes que a dissipação começa a ocorrer. Este tempo tem uma forte dependência em relação a inclinação inicial (Fig. 6.3). As equações de movimento reescritas de forma que  $\xi = \sin \theta$ , revelam que o termo de amortecimento é dirigido efetivamente por este ângulo, resultando que quando  $\theta \approx \pi/2$  este termo é muito pequeno, e portanto  $\tau_I$  é muito grande.
- A partir dos resultados numéricos apresentados na Fig. 6.1, foi possível propor soluções analíticas para a velocidade translacional em cada um dos três regimes. Para o primeiro e o terceiro regime, resolvendo a primeira equação da Eq. (5.7), considerando a parte angular constante, foi possível obter soluções do tipo de função elípticas Jacobianas. Para o segundo regime, utilizando uma idéia de taxa de troca de energia entre a coordenada interna e a coordenada do centro de massa [72], porém com a hipótese inicial diferente, considerando uma partícula livre ao invés de um oscilador harmônico, foi possível identificar o coeficiente da lei de potência com que a velocidade decai amortecidamente neste regime. Isto é possível porque explicitamente nas equações, apenas a coordenada rotacional está amortecida, mas em certas condições acontece um acoplamento roto-translacional, e a velocidade do centro de massa é amortecida. Os resultados analíticos apresentam uma concordância excelente com as simulações numéricas, demonstrados detalhadamente na Fig. 6.4.
- Comparações entre o dímero vibracional [72] e o dímero rotacional demonstram que mesmo quando as equações são similarmente descritas, isto é, para a inclinação angular muito pequena, as equações não são exatamente iguais. A principal semelhança entre os dois trabalhos é o segundo regime. O primeiro regime para o caso vibracional praticamente não existe, e o terceiro regime é amortecido também para a velocidade translacional, enquanto que para o sistema rotacional existe uma forte tendência de que o sistema não esta acoplado.
- Considerando a mesma condição do trabalho de Tiwari *et al.* [75], que a velocidade translacional não é muito grande frente ao coeficiente de atrito  $\gamma$ , e utilizando uma expressão mais geral como solução analítica para a velocidade translacional no segundo regime, foi possível obter total concordância com os resultados numéricos para o dímero rotacional (Fig. 6.5).

## 7.2 Estado Estacionário

Elevando o trabalho para um novo nível, com uma força externa aplicada, amortecimento nas duas coordenadas e um caso aparte com temperatura finita, foi possível a obtenção de resultados totalmente novos. Existe a similaridade com o caso sem força para as dinâmicas do adátomo e pendular, porém uma totalmente inédita surgiu: a rolante. Em seguida estão enumerados todos resultados relevantes para este sistema.

- Os primeiros resultados estão focados para as condições iniciais de deslizamento. É possível notar pela Fig. 6.6 que o dímero pode deslizar para valores inferiores de força externa aplicada em relação ao adátomo (com mesma massa). Pode-se notar também que o limiar de deslizamento depende fortemente da inclinação angular, em que para alguns  $\theta$  existe deslizamento e para outros  $\theta$  não existe. O entendimento deste fenômeno foi alcançado com a construção da Fig 6.7. De posse do potencial efetivo do substrato em função da inclinação foi possível uma compreensão via a existência de poços relacionados com inclinação distintas, de maneira que quando o dímero esta dotado destas inclinações ( $\pi/6$  e sua recíproca), ele experimenta um potencial plano de valor efetivo nulo.
- A Fig. 6.8 descreve a força externa limiar necessária para o início do deslizamento em função da inclinação do dímero. Ela foi desenvolvida para duas posições iniciais diferentes do centro de massa. Uma localizada num máximo do potencial e outra num mínimo. Para qualquer uma das posições, conforme  $\theta_i$  se aproxima do ângulo canalizado ( $\pi/6$ ) a força limiar decresce. Para os casos em que o dímero pode ser descrito como um adátomo, CM inicial no máximo e inclinação igual a  $\pi/2$  e CM inicial num mínimo com inclinação igual a 0, é necessária para o deslocamento o maior valor de força limiar.
- Observando a evolução temporal de  $v_{cm}$ ,  $\omega$  e  $\theta$  chega-se a conclusão que o dímero pode possuir três diferentes tipos de dinâmicas. A primeira delas é descrita para quando a coordenada interna permanece constante na evolução, remetendo ao caso do adátomo, já estudado no capítulo 4.
- A segunda dinâmica reflete uma natureza pendular, em que o dímero desliza translacionalmente efetuando oscilações de mesma amplitude (ver Fig. 6.11). No início da seção pertinente a esta dinâmica, foi elaborada uma análise do dímero frente a pequenas perturbações na inclinação angular no decorrer do deslizamento. Foi possível concluir que o dímero experimenta um torque que o dirige contrariamente a inclinação de  $\pi/2$ , tendendo a procurar o valor de  $\pi/6$ , exatamente como o potencial efetivo da Fig. 6.10 descreve. Análises da característica da força-velocidade (ver Fig. 6.12) e da força dissipada (bem como das potências dissipada e rotacional (ver Fig. 6.13)) leva a conclusão de que toda energia dissipada é feita via a coordenada rotacional. Esta dinâmica também é a mesma que foi estudada no estado transiente, porém aqui a fonte de energia externa é contínua, frente ao estado transiente, em que não existia abastecimento de energia após iniciada a dinâmica.
- A terceira dinâmica é representada pelo dímero efetuando voltas completas com uma frequência definida durante o deslizamento. Analisando esta dinâmica exatamente com os mesmos métodos utilizados no item anterior, foi possível identificar os seguintes comportamentos relevantes: toda energia dissipada é feita via a coordenada interna; força dissipada aproximadamente constante ao longo da regime não linear; potências dissipada e rotacional crescentes no regime não linear; energia dissipada dez vezes maior em comparação com a dinâmica pendular; o surgimento de uma região altamente não linear, onde acontecem os rolamentos; o comportamento de bi-estabilidade e histerese obtidos com incrementos e decrementos de força; o comportamento do regime altamente não linear frente a comensuração: conforme a comensuração aumenta existe o aumento da força dissipada e a diminuição do intervalo altamente não linear. Para todos estes fatos foram enunciados argumentos qualitativos que os descrevem com acurácia.

- Com proposições lógicas e cabíveis, foi possível a obtenção de expressões aproximadas para os limites de parâmetros em diferentes dinâmicas. Isto foi desenvolvido para quais intervalos de  $\gamma_i$  é possível a ocorrência da terceira dinâmica, e uma vez definidos  $\zeta$ ,  $F_e$  e  $\gamma_i$ , para qual intervalo de  $\gamma_e$  é possível a obtenção da dinâmica rolante. Uma comparação entre a segunda destas expressões e simulações numéricas (Fig. 6.18) demonstram uma ótima acurácia.
- Com temperaturas finitas neste sistema, aplicado no caso onde existe maior dissipação, a dinâmica rolante, pode-se perceber que conforme a temperatura aumenta, além do surgimento de ruído, existe uma diminuição do intervalo onde ocorrem efeitos não lineares. Consequentemente o desaparecimento do comportamento de bi-estabilidade e histerese.

A natureza não linear deste sistema incentivou a compreensão dele, bem como o estudo detalhado de suas características mais relevantes. A gama de resultados referentes ao dímero dotado de rotação perante uma pluralidade de sistemas considerados, bem como a análise deles, torna este trabalho um agente precursor na área de atrito não linear nanoscópico frente a movimentos rotantes. A construção passo a passo de cada seção pertinente deste trabalho possibilitou o desenvolvimento da compreensão dos resultados em várias etapas, algumas mais simples outras mais complexas, culminando nesta obra final.

## APÊNDICE A – *Integrais Elípticas Jacobianas*

Neste apêndice será demonstrado como uma equação do tipo da Eq. (6.4) tem como solução uma integral elíptica de Jacobi.

A equação de movimento do dímero para a coordenada translacional apresentada na seção 5.1 é:

$$\frac{d^2y}{d\tau^2} + (\sin y) \cos(\zeta \sin \theta) = 0. \quad (\text{A.1})$$

A partir da Fig. 6.1, fica possível perceber que  $\theta$  tem pequenas variações em cada regime que assume, podendo ser considerada a inclinação como uma constante. Portanto o termo  $\cos(\zeta \sin \theta) = A$ , e:

$$\frac{d^2y}{d\tau^2} + A \sin y = 0. \quad (\text{A.2})$$

Definindo  $z = \tau\sqrt{A}$ , vem que:

$$\frac{d^2y}{dz^2} + \sin y = 0. \quad (\text{A.3})$$

Uma expressão conhecida já na bibliografia [109], descrevendo pêndulos planos. O desenvolvimento de sua solução começa com a perspicácia de notar que:

$$\frac{d\left(\frac{dy}{dz}\right)^2}{dz} = 2 \frac{dy}{dz} \frac{d^2y}{dz^2}. \quad (\text{A.4})$$

Reescrevendo a Eq. (A.3) aplicando isto, tem-se que:

$$2 \frac{dy}{dz} \frac{d^2y}{dz^2} = -2 \sin y \frac{dy}{dz}, \quad (\text{A.5})$$

Integrando ambos os lados, e sabendo que:

$$\int \frac{d\left(\frac{dy}{dz}\right)^2}{dz} = \left(\frac{dy}{dz}\right)^2, \quad (\text{A.6})$$

chega-se a:

$$\left(\frac{dy}{dz}\right)^2 = 2\cos y + C_1, \quad (\text{A.7})$$

quando  $\tau = 0$ , considerando que o centro de massa está localizado em  $y = 0$  vem que:

$$\mathcal{V}_0^2 = 2 + C_1; \quad C_1 = \mathcal{V}_0^2 - 2, \quad (\text{A.8})$$

portanto, em notação de  $\tau$ :

$$\frac{dy}{d\tau} = v; \quad \frac{dy}{dz} = \mathcal{V}; \quad \mathcal{V} = \frac{v}{\sqrt{A}}. \quad (\text{A.9})$$

Considerando a seguinte relação trigonométrica:

$$2\cos y = 2 - 4\sin^2\left(\frac{y}{2}\right), \quad (\text{A.10})$$

pode-se escrever a Eq. (A.7) como:

$$\left(\frac{dy}{dz}\right)^2 = 2 - 4\sin^2\left(\frac{y}{2}\right) + C_1. \quad (\text{A.11})$$

Com simples álgebra chega-se em:

$$\frac{1}{\mathcal{V}_0} \left(\frac{dy}{dz}\right) = \sqrt{1 - \frac{4}{\mathcal{V}_0^2} \sin^2\left(\frac{y}{2}\right)}, \quad (\text{A.12})$$

substituindo  $y/2$  por  $w$ :

$$\frac{2}{\mathcal{V}_0} \left(\frac{dw}{dz}\right) = \sqrt{1 - \frac{4}{\mathcal{V}_0^2} \sin^2 w}, \quad (\text{A.13})$$

e finalmente:

$$\int_0^\phi \frac{dw}{\sqrt{1 - m^2 \sin^2 w}} = \int_0^z \frac{\mathcal{V}_0}{2} dz = \frac{\mathcal{V}_0 z}{2}, \quad (\text{A.14})$$

O primeiro termo da Eq. (A.14) é uma integral elíptica incompleta de primeira forma. Funções elípticas jacobianas (*e. g.*  $\text{cn}$ ,  $\text{sn}$ ) são definidas como:

$$\begin{aligned} \text{sn}\left(\frac{\mathcal{V}_0 z}{2}\right) &= \sin \phi \\ \text{cn}\left(\frac{\mathcal{V}_0 z}{2}\right) &= \cos \phi \\ \text{dn}\left(\frac{\mathcal{V}_0 z}{2}\right) &= \sqrt{1 - m^2 \sin^2 \phi} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

em que  $\frac{\mathcal{V}_0 z}{2}$  é o argumento desta função e  $m = 2/\mathcal{V}_0$  é o módulo elíptico. De modo mais geral, na notação mais usual, escreve-se estas expressões como função de seus dois parâmetros mencionados acima. Portanto, a equação para a velocidade é:



$$\frac{2}{\mathcal{V}_0} \left( \frac{dw}{dz} \right) = \operatorname{dn} \left( \frac{\mathcal{V}_0 z}{2}, \frac{2}{\mathcal{V}_0} \right), \quad \text{A.16}$$

e sabendo que:

$$\frac{dw}{dz} = \frac{1}{2\sqrt{A}} \frac{dy}{d\tau}, \quad \text{A.17}$$

em coordenadas de  $y$  e  $\tau$  tem-se:

$$\frac{dy}{d\tau} = v_0 \operatorname{dn} \left( \frac{v_0 \tau}{2}, \frac{2\sqrt{A}}{v_0} \right). \quad \text{A.18}$$

---

## Bibliografia

- [1] IMBIHL, R.; ERTL, G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chemical Review*, v. 95, p. 697, 1995.
- [2] BOWDEN, F. P.; TABOR, D. Friction, lubrication and wear: a survey work during the last decade. *Brit. J. Appl. Phys*, Bristol, v. 17, n. 12, p. 1521–1544, Dec. 1966.
- [3] BRUNE, H. Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surface Science Report*, v. 31, p. 121–129, 1998.
- [4] LOGINOVA, E.; BARTELT, N. C. et al. Factors influencing graphene growth on metal surfaces. *New Journal of Physics*, v. 11, n. 6, p. 121–129, 2009.
- [5] JOST, H. P.; SCHFIELD, J. Energy saving through tribology a techno-economic study. *Proc. IMechE*, v. 195, p. 151–174, Jun. 1981.
- [6] HADFIELD, M.; CIANTAR, C. Proc of the first international conference on tribology in environmental design. *Bournemouth*, p. 3–118, Sep. 2000.
- [7] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of grapheno. *Nature*, v. 6, p. 183, 2007.
- [8] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [9] MEYER, E.; OVERNEY, R. M. et al. *Nanoscience: Friction and Rheology on the Nanometer Scale*. Singapore: World Scientific, 1998.
- [10] GNECCO, E.; BENNEWITZ, R. et al. Friction experiments on the nanometre scale. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. R619, 2001.
- [11] ANTHONY, D. A. *The horse, the wheel, and language: how Bronze-Age riders from the Eurasian steppes shaped the modern world*. New Jersey: Princeton University Press, 2007.
- [12] THE TRIBOLOGY RESEARCH LAB AT THE UNIVERSITY OF SHEFIELLD. *What is Tribology?* 2003. Disponível em: <<http://www.shef.ac.uk/mecheng/tribology/teaching/whatistribology.htm>>.
- [13] BHUSHAN, B. *Introduction to tribology*. New York: John Wiley & son, Inc, 2002.
- [14] PERSSON, B. N. J. *Sliding friction. Physical principles and applications*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [15] KRIM, J. Surface science and atomic-scale origins of friction: what once old is new again. *Surface Science*, Amsterdam, v. 500, n. 3, p. 741–758, Dec. 2002.

- [16] AMONTONS, G. *La resistance causée dans les machines*. [S.l.]: French Royal Academy of Sciences, 1699.
- [17] COULOMB, C. *Théorie des machines simples*. [S.l.]: Memoires de Mathematiques et de Physique de la Academie des Sciences, 1785.
- [18] HARDY, W. Boundary lubrication. *Phil. Mag.*, v. 38, n. 49, 1919.
- [19] BOWDEN, F. P. A discussion on friction: The mechanism of friction. *Proc. Roy. Soc. A*, London, v. 112, n. 111, p. 439–449, May. 1952.
- [20] BOWDEN, F. P.; TABOR, D. *Friction and Lubrification of Solids, Part I*. Oxford: Oxford University Press, 1954.
- [21] MYERS, C. J. Tribology: Science in motion. *Physics in Technology*, London, v. 6, p. 54–59, Mar. 1975.
- [22] BHUSHAN, B.; ISRAELACHVILI, J. N. et al. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale. *Nature*, London, v. 374, n. 6523, p. 607–616, Apr. 1995.
- [23] KRIM, J. Progress in nanotribology: Experimental probes of atomic scale friction. *Comments Cond. Mat. Phys.*, Malaysia, v. 17, n. 8, p. 263–280, Aug. 1995.
- [24] TECHNOLOGIES, A. *What is AFM?* 2003. Disponível em: <<http://afm.tm.agilent.com/whatisafm.html>>.
- [25] MATE, C. M. et al. Atomic-scale friction tungsten tip on a graphite surface. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 59, n. 24, p. 1942–1945, Dec. 1987.
- [26] KRIM, J.; WIDOM, A. Damping of a crystal oscillation by an adsorbed monolayer and its relation to interfacial viscosity. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 38, n. 17, p. 12184–12189, Dec. 1988.
- [27] WATTS, E. T.; KRIM, J. et al. Experimental observation of interfacial slippage at the boundary of molecularly thin film with gold substrate. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 41, n. 6, p. 3466–3472, Feb. 1990.
- [28] KRIM, J.; SOLINA, D. H. et al. Nanotribology of kr monolayer: A quartz-crystal microbalance study of atomic-scale friction. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 66, n. 2, p. 181–184, Dec. 1991.
- [29] KRIM, J.; WATTS, E. T. et al. Slippage of simple liquid films adsorbed on silver and gold substrate. *J. Vac. Sci Technol. A*, v. 8, n. 4, p. 3417–3420, Aug. 1990.
- [30] DALY, C.; KRIM, J. Sliding friction of solid xenon monolayers and bilayers on ag(111). *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 76, n. 5, p. 803–806, Jan. 1996.
- [31] DAYO, A.; ALNASRALLAH, W. et al. Superconductivity-dependent sliding friction. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 80, n. 8, p. 1690–1693, Feb. 1998.
- [32] PERSSON, B. N. J.; TOSATTI, E. The puzzling collapse of the electronic sliding friction on a superconductor surface. *Surface Science*, Amsterdam, v. 411, p. L855–L857, 1998.
-

- [33] SOKOLOFF, J. B.; TOMASSONE, M. S. et al. Strongly temperature dependent sliding friction for a superconducting interface. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 84, n. 3, p. 515–517, Jan. 2000.
- [34] NOVOTNÝ, T.; VELICKÝ, B. Electronic sliding friction of atoms physisorbed at superconductor surface. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 83, n. 20, p. 4112–4115, Dec. 1999.
- [35] REKHVIASHVILI, S. S. The phenomenon of decrease in the friction force upon transition to the superconducting state. *Technical Physics Letters*, v. 30, n. 1, p. 4–5, 2004.
- [36] KISIEL, M.; GNECCO, E. et al. Suppression of electronic friction on nb films in the superconducting state. *Nature Materials*, v. 10, p. 119, 2011.
- [37] BARDEN, J.; COOPER, L. N. et al. Theory of superconductivity. *Physical Review*, v. 108, n. 5, p. 1175, Dezembro 1957.
- [38] PERSSON, B. N. J. Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers. *Physical Review B*, Woodbury, v. 44, n. 7, p. 3277–3298, Aug. 1991.
- [39] SACCO, J. E.; SOKOLOFF, J. B.; WIDOM, A. Dynamical friction in sliding condensed-matter system. *Physical Review B*, Woodbury, v. 20, n. 12, p. 5071–5083, Dec. 1979.
- [40] CIEPLACK, M.; SMITH, E. D.; ROBBINS, O. M. Molecular origins of frictions: The force on adsorbate layers. *Science*, New York, v. 265, n. 5176, p. 1209–1212, Aug. 1994.
- [41] GRANATO, E.; ALA-NISSILA, T.; YING, S. C. Anomalous sliding friction and peak effect near the flux lattice melting transition. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 62, n. 17, p. 11834 – 11837, Jan. 2000.
- [42] PERSSON, B. N. J.; NITZAN, A. Linear sliding friction: On origin of microscopic friction for xe on silver. *Surface Science*, Amsterdam, v. 367, n. 3, p. 261–275, Dec. 1996.
- [43] MONTALENTI, F.; FERRANDO, R. An md study of adatom self-diffusion on au(110) surfaces. *Surface Science*, v. 445, p. 433, 1999.
- [44] FEIBELMAN, P. J. Ordering of self-diffusion barrier energies on pt(110)-(1×2). *Physical Review B*, v. 61, n. 4, p. R2452, 2000.
- [45] KÜRPICK, U. Effect of adsorbate interactions on adatom self-diffusion on cu(111) and ni(111) surfaces. *Physical Review B*, v. 66, n. 16, p. 165431, 2002.
- [46] BATCHELOR, G. K. *An Introduction to Fluid Dynamics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1967.
- [47] TOMLINSON, G. A. A molecular theory of friction. *Philosophical Magazine Series 7*, v. 7, n. 56, p. 905–939, 1929.
- [48] TOMÁNEK, D.; ZHONG, W. et al. Calculation of an atomically modulated friction force in atomic force microscopy. *Europhysics Letters*, v. 15, p. 887, 1991.
-

- [49] GYALOG, T.; BAMMERLIN, M. et al. Mechanism of atomic friction. *Europhysics Letters*, v. 31, p. 269, 1995.
- [50] HÖLSCHER, H.; SCHWARZ, U. et al. Simulation of a scanned tip on a naf(001) surface in friction force microscopy. *Europhysics Letters*, v. 36, n. 1, p. 16, 1996.
- [51] HÖLSCHER, H.; SCHWARZ, U. et al. Modelling of the scan process in lateral force microscopy. *Surface Science*, v. 375, n. 2, p. 395, 1997.
- [52] SOCOLIUC, A.; BENNEWITZ, R. Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: Entering a new regime of ultralow friction. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 13, p. 134301, 2004.
- [53] HELMAN, J. S.; BALTENSPERGER, W. Simple model for dry friction. *Physical Review B*, v. 49, n. 6, p. 3831, 1994.
- [54] FUSCO, C.; FASOLINO, A. Power-law load dependence of atomic friction. *Physical Applied Letters*, v. 84, n. 5, p. 699, 2004.
- [55] DIENWIEBEL, M. et al. Superlubricity of graphite. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 92, n. 12, p. 126101, Mar. 2004.
- [56] BRAUN, O. M.; KIVSHAR, Y. S. Nonlinear dynamics of the frenkel-kontorova model. *Physical Reports*, Amsterdam, v. 306, n. 1-2, p. 1–108, Dec. 1998.
- [57] FLORÍA, L. M.; MAZO, J. J. Dissipative dynamics of the frenkel-kontorova model. *Advances in Physics*, v. 45, p. 505, 1996.
- [58] WATANABE, S.; ZANT, H. S. et al. Dynamics of circular arrays of josephson junctions and the discrete sine-gordon equation. *Physical Review Letters*, v. 74, n. 1, p. 174, 1995.
- [59] COPPERSMITH, S. N.; FISHER, D. S. Threshold behavior of a driven incommensurate harmonic chain. *Physical Review A*, v. 38, n. 12, p. 6338, 1998.
- [60] MCCLELLAND, G. M. *Adhesion and Friction*. New York: Springer Series, 1989.
- [61] PEYRARD, M.; KRUSKAL, M. D. Kink dynamics in the highly discrete sine-gordon system. *Physica D*, Amsterdam, v. 14, n. 1, p. 88–102, Aug. 1984.
- [62] SHINJO, K.; HIRANO, M. Dynamics of friction: superlubric state. *Surface Science*, v. 283, p. 473, 1993.
- [63] USTINOV, A. V.; CIRILLO, M. Fluxon dynamics in one-dimensional josephson-junction arrays. *Physical Review B*, v. 47, n. 13, p. 8357, 1993.
- [64] BRAUN, O. M.; KIVSHAR, Y. S. *The Frenkel-kontorova model: Concepts, Methods, and applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2004.
- [65] STRUNZ, T.; ELMER, F. J. Driven frenkel-kontorova model. i. uniform sliding states and dynamical domains of different particle densities. *Physical Review E*, v. 58, p. 1601–1611, Aug. 1998.
-

- [66] STEELE, W. A. Calculations of atomic scattering from surfaces: I. an analytically soluble model for a rigid solid. *Surface Science*, v. 38, n. 1, p. 1–17, Jul. 1973.
- [67] TOMASSONE, M. S. et al. Dominance of phonon friction for a xenon film on silver (111) surface. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 79, n. 24, p. 4798–4801, Dec. 1997.
- [68] LIEBICH, A.; GONÇALVES, S.; KIWI, M. Electronic vs phononic friction of xenon on silver. *Physical Review B*, Woodbury, v. 60, n. 7, p. 5034–5043, Aug. 1999.
- [69] TORRES, E. S.; GONÇALVES, S. et al. Nanoscale sliding friction versus commensuration ratio: Molecular dynamics simulations. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 73, p. 035434, 2006.
- [70] RISKEN, H. *The Focker-Planck Equation*. [S.l.]: Springer, 1989.
- [71] FUSCO, C.; FASOLINO, A.; JANSSEN, T. Nonlinear dynamics of dimers on periodic substrates. *European Physical Journal B*, v. 31, p. 95, Jan. 2003.
- [72] GONÇALVES, S.; KENKRE, V. et al. Nonlinear friction of a damped dimer sliding on a periodic substrate. *Physical Review B*, v. 70, p. 195415, 2004.
- [73] FUSCO, C.; FASOLINO, A. Microscopic mechanisms of thermal and driven diffusion of non rigid molecules on surfaces. *Thin Solid Films*, v. 428, p. 34, 2003.
- [74] GONCALVES, S. et al. Bistability and hysteresis in the sliding friction of a dimer. *Physical Review B*, Woodbury, v. 72, p. 195418, Nov. 2005.
- [75] TIWARI, M.; GONCALVES, S.; KENKRE, V. M. Generalization of a nonlinear friction relation for a dimer sliding on a periodic substrate. *The European Physical Journal B*, Springer-Verlag, v. 62, p. 459–464, May 2008.
- [76] FUSCO, C.; FASOLINO, A. et al. Microscopic two-dimensional lattice model of dimer granular compaction with friction. *Physical Review E*, v. 66, p. 031301, 2002.
- [77] ROMERO, A. H.; LACASTA, A. M. Modelization of surface diffusion of a molecular dimer. *Physical Review E*, v. 69, n. 5, p. 051105, 2004.
- [78] PIJPER, E.; FASOLINO, A. Mechanisms for correlated surface diffusion of weakly bonded dimers. *Physical Review B*, v. 72, n. 16, p. 165328, 2005.
- [79] GEHLEN, S.; EVSTIGNEEV, M. et al. Dynamics of a dimer in a symmetric potential: Ratchet effect generated by an internal degree of freedom. *Physical Review E*, v. 77, n. 3, p. 031136, 2008.
- [80] GEHLEN, S.; EVSTIGNEEV, M. et al. Ratchet effect of a dimer with broken friction symmetry in a symmetric potential. *Physical Review E*, v. 79, n. 3, p. 031114, 2009.
- [81] PIJPER, E.; FASOLINO, A. Quantum surface diffusion of vibrationally excited molecular dimers. *Journal of Quematical Physics*, v. 126, n. 1, p. 014708, 2006.
- [82] GERBODE, S. J.; ONG, D. C. et al. Dislocations and vacancies in two-dimensional mixed crystals of spheres and dimers. *Physical Review E*, v. 82, p. 041404, 2010.
-

- [83] NEIDE, I. G.; KENKRE, V. et al. Effects of rotation on the nonlinear friction of a damped dimer sliding on a periodic substrate. *Physical Review E*, v. 82, p. 04660, 2010.
- [84] NEIDE, I. G.; GONÇALVES, S. et al. Effects of external forces on the sliding friction of a damped rotating dimer. *Physical Review B (em produção)*, 2011.
- [85] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulations of Liquids*. New York: Clarendon Press, 1988.
- [86] GOTAY, M. J.; ISENBERG, J. A. Symplectization of science. *Gazette des Mathématiciens*, v. 54, p. 59, 1992.
- [87] WEINSTEIN, A. *Lectures on symplectic manifolds*. [S.l.]: Providence, 1977.
- [88] VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.
- [89] VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, v. 165, n. 1, p. 201, 1968.
- [90] SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 1, p. 637, 1982.
- [91] HOCKNEY, R. W. *The potential calculation and some applications, Methods in Computational Physics*. New York: Academic Press, 1970.
- [92] LANGEVIN, P. Sur la théorie de mouvement brownien. *Seances Académie des Sciences*, v. 146, p. 530, 1908.
- [93] LEMONS, D. S.; GYTHIEL, A. Paul langevin's 1908 paper "on the theory of brownian motion". "sur la théorie du mouvement brownien". *American Journal of Physics*, v. 65, p. 1079, 1997.
- [94] UHLENBECK, G. E.; ORNSTEIN, L. S. On the theory of brownian motion. *Physical Review*, v. 36, p. 823, 1930.
- [95] GOMER, R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. *Reports on Progress in Physics*, v. 53, n. 7, p. 917, 1992.
- [96] KELLOGG, G. L. Field ion microscope studies of single-atom surface diffusion and cluster nucleation on metal surfaces. *Surface Science Reports*, v. 21, n. 1-2, p. 1-88, 1992.
- [97] ALA-NISSILA, T.; FERRANDO, R. et al. Collective and single particle diffusion on surfaces. *Advances in Physics*, v. 51, p. 949, 2002.
- [98] HÄNGGI, P.; TALKNER, P. et al. Reaction-rate theory: fifty years after kramers. *Reviews of Modern Physics*, v. 62, n. 2, p. 251, 1990.
- [99] BEN-JACOB, E.; BERGMAN, D. J. et al. Lifetime of oscillatory steady states. *Physical Review A*, v. 26, n. 5, p. 2805, 1982.
-

- [100] FULDE, P.; PIETRONERO, L. et al. Problem of brownian motion in a periodic potential. *Physical Review Letters*, v. 35, n. 26, p. 1776, 1975.
- [101] AMBEGAOKAR, V.; HALPERIN, B. I. Voltage due to thermal noise in the dc josephson effect. *Physical Review Letters*, v. 22, n. 25, p. 1364, 1969.
- [102] COFFEY, W. T.; KALMYKOV, Y. P. et al. Effective-eigenvalue approach to the nonlinear langevin equation for the brownian motion in a tilted periodic potential. ii. application to the ring-laser gyroscope. *Physical Review E*, v. 48, n. 2, p. 699, 1993.
- [103] SCHNEIDER, T.; STOLL, E. P. et al. Brownian motion of interacting and noninteracting particles subject to a periodic potential and driven by an external field. *Physical Review B*, v. 18, n. 3, p. 1417, 1978.
- [104] KRAMERS, H. A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, v. 7, n. 4, p. 284, 1940.
- [105] ZHENG, Z.; HU, G. Systematic perturbation solution for brownian motion in a biased periodic potential field. *Physical Review E*, v. 52, n. 1, p. 109, 1995.
- [106] GANZ, E.; THEISS, S. K. et al. Direct measurement of diffusion by hot tunneling microscopy: Activation energy, anisotropy, and long jumps. *Physical Review Letters*, v. 68, n. 10, p. 1567, 1992.
- [107] BOISVERT, G.; LEWIS, L. J. Self-diffusion of adatoms, dimers, and vacancies on cu(100). *Physical Review B*, v. 56, n. 12, p. 7643, 1997.
- [108] KYUNO, K.; GÖLZHÄUSER, A. et al. Growth and the diffusion of platinum atoms and dimers on pt(111). *Surface Science*, v. 397, n. 1, p. 191, 1998.
- [109] BOWMAN, F. *Introduction to Elliptic Functions with Applications*. New York: Springer-Verlag, 1961.
-