UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIENCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

GUILLERMO FRANCISCO PALACIOS ROQUE

Adsorção sequencial aleatória em substratos não simplesmente conectados

Recife
2021

GUILLERMO FRANCISCO PALACIOS ROQUE

Adsorção sequencial aleatória em substratos não simplesmente conectados

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.
Área de concentração: Física Teórica e Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes.

Recife

2021

Catalogação na fonte
Bibliotecária Fernanda Bernardo Ferreira, CRB4-2165

R786a Roque, Guillermo Francisco Palacios Roque
Adsorção sequencial aleatória em substratos não simplesmente conectados / Guillermo Francisco Palacios Roque. – 2021.
100 f.: il., fig., tab.

Orientador: Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.

1. Física Teórica e Computacional. 2. Adsorção Sequencial Aleatória. 3. Adsorção Sequencial Aleatória de Relaxamento. I. Gomes, Marcelo Andrade de Filgueira (orientador). II. Título.

530.1 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 107

GUILLERMO FRANCISCO PALACIOS ROQUE

ADSORÇÃO SEQUENCIAL ALEATÓRIA EM SUBSTRATOS NÃO SIMPLESMENTE CONECTADOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 09/06/2021.

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Prof. Bruno Geraldo Carneiro da Cunha
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Prof. Renê Rodrigues Montenegro Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Prof. Eric Josef Ribeiro Parteli
Examinador Externo
Universität Duisburg-Essen

_____
Profa. Kaline Rabelo Coutinho
Examinadora Externa
Universidade de São Paulo

A Estela Arlet e José Guillermo

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Marcelo pelo ensinamento constante. Nunca esquecerei seu compromisso com enxergar física nas coisas mais simples. Enfrento o sentimento de tristeza devido ao término da nossa parceria orientador-orientando com a sensação do dever cumprido. Mas estou falando de amizade verdadeira, aquela que nunca acaba. Não tenho e nunca terei como agradecer tudo o que o senhor fez por mim. Entretanto, espero que, levar comigo para sempre seus ensinamentos e transmiti-los sabiamente, seja uma forma modesta de retribuí-lo.

Estela e Guillermo, teria sido impossível sem vocês, dois motivos para acordar todos os dias com energia para continuar lutando. Sei que a distância, embora temporária, tem um alto preço, mas espero que algum dia entendam que tudo foi por vocês e que nossos corações nunca estiveram separados.

Luis e Gladiz, sem dúvida tudo o crédito é para vocês. Os pais verdadeiros são aqueles que criam dando tudo o que tem, e às vezes mais um pouco, independentemente da existência de um nexo genético.

Mãe, sem dúvida você teria gostado de estar presente e compartilhar este momento comigo. É por isso que esse triunfo também é seu. Você continua sendo meu paradigma.

Pai, obrigado por todos os conselhos, o suporte e as revisões críticas. Você esteve do meu lado sempre que precisei.

Arleti, nunca vou esquecer todo o seu apoio nos momentos mais difíceis desta longa jornada. Você sempre terá o meu respeito e carinho.

Dania, te agradeço por ser essa mãe exemplar, e por nunca desistir embora você sempre carregou todo o peso sozinha.

Elizete e Lucas, obrigado por abrir as portas da sua casa e dos seus corações para mim. Obrigado por me mostrar que tanto tempo de solidão não endureceram meu coração. Amo vocês.

O doutorado fecha uma etapa da minha vida, marcada por muito estudo, esforço e empenho. Teria sido muito mais difícil sem a ajuda de todos os meus amigos cubanos e brasileiros. É por isso que quero agradecer a cada um deles: Raudel,

Jesus, Ammis, Hermes, Yuset, Varona, Ariel, Miguel, Jose, Yosdan, Henry, Javier, Carol, Maelyson, Lucas, Cecília, Adriana. Cada um de vocês representa um coeficiente finamente ajustado na combinação linear deste triunfo, obrigado de coração.

O conhecimento por mim adquirido nesta etapa, reflete o alto grau de profissionalismo e entrega ao dever do ensino de todos os professores do DF. Gostaria de agradecer a todos por sustentar o peso da excelência e o prestígio do departamento. Um agradecimento especial a aqueles professores com os quais interagi diretamente nas salas de aula: Prof. Ernesto Raposo, Prof. Antônio Azevedo, Prof. Sérgio Coutinho, Prof. José Rios, Prof. José Tabosa, Prof. Mauro Copelli, Prof. Eduardo Padrón e Prof. Paulo Campos. Levarei todos os seus ensinamentos sempre comigo.

O departamento não seria o mesmo sem a eficiência de Alexsandra, à qual devo um agradecimento especial pelo atendimento extraordinário, sem importar férias ou finais de semana. Obrigado também pela paciência com os atrasos.

Prof. Ramayo, nunca vou esquecer que você colocou seu prestígio em jogo e confiou em mim. Obrigado.

Prof. Luiz, obrigado pela confiança e pela oportunidade.

Agradeço à Capes e CNPq pelo fomento.

RESUMO

Investigamos algumas das propriedades dos modelos de Adsorção Sequencial Aleatória (ASA) e Adsorção Sequencial Aleatória de Relaxamento (ASAR) em um substrato quadrado na presença de defeitos com distribuição aleatória e defeitos correlacionados. Para defeitos distribuídos aleatoriamente, foi deduzida uma expressão para a fração de cobertura de *k*-meros em uma dimensão como função da densidade de defeitos. Foram encontrados os expoentes críticos do scaling para uma e duas dimensões. Baseado no modelo analítico unidimensional, propomos um modelo de ajuste para a fração de cobertura em duas dimensões como função da densidade de defeitos. Este ajuste sugere que os casos unidimensional e bidimensional estão conectados por uma simples mudança de escala no eixo horizontal. Foi encontrado que o desvio padrão do parâmetro de anisotropia próprio do modelo ASAR decai com o inverso do tamanho linear do substrato, independentemente da escolha dos parâmetros de simulação. Reproduzimos os resultados de trabalhos anteriores (Lee, 1996) que sugerem que o valor mínimo das curvas de fração de cobertura total coincide nos casos unidimensional e bidimensional para a adsorção de *k*-meros. Generalizamos este conceito mostrando que a coincidência para valores grandes de *k* é independente da escolha do parâmetro de anisotropia. Mostramos que para partículas com relação de aspecto diferente da unidade, a abcissa do valor mínimo escala como uma lei de potencias da área ocupada por uma partícula e sendo o expoente universal com valor aproximado de 1.3. Propomos um novo método para a determinação exata da fração de cobertura na presença de defeitos correlacionados. A metodologia foi testada com êxito em três tipos de distribuições, a saber: distribuição aleatória, distribuição cristalina e distribuição de defeitos correlacionados por lei de potências. Comprovamos em uma dimensão a quebra de universalidade da transição de saturação para o caso da adsorção em presença de defeitos correlacionados por lei de potências.

Palavras-chave: ASA. ASAR. Defeitos. Correlação. Quebra de universalidade. Scaling.

ABSTRACT

We investigate some properties of the Random Sequential Adsorption (RSA) and Relaxation Random Sequential Adsorption (RRSA) models on a square substrate in the presence of defects with random and correlated distributions. For random distribution of defects in one dimension, an expression was deduced for the coverage fraction of *k*-mers as a function of density of defects. Critical exponents of scaling for one and two dimensions were found. Based on the one-dimensional analytical solution, we propose a model for the coverage fraction in two dimensions as a function of density of defects. This fit scheme suggests that the one and two-dimensional cases are connected by a simple change of scale on the horizontal axis. It was found that the standard deviation of the actual anisotropy parameter of the RRSA model decays with the inverse of the size of the substrate, regardless of the choice of the simulation parameters. We reproduce the results of previous works (Lee, 1996) that suggest that the minimum of the total coverage fraction curves match in the one and two-dimensional cases for the adsorption of *k*-mers. We generalize this concept showing that the coincidence for large values of *k* is independent of the choice of the anisotropy parameter. We show that for particles with an aspect ratio different to the unit, the abscissa of the minimum value scales as a power law of the area of a particle and the exponent is universal with an approximate value of 1.3. We propose a new method for the exact determination of the coverage fraction in the presence of correlated defects. The methodology has been successfully tested in three types of distributions, namely: random distribution, crystalline distribution and distribution of defects correlated by power law. We proved in one dimension the breaking of universality of the jamming transition for the case of adsorption in the presence of defects correlated by power law.

Keywords: RSA. RRSA. Defects. Correlation. Breaking of universality. Scaling.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE **11**

2 MÉTODOS ANALÍTICOS E NUMÉRICOS **20**

2.1 ABORDAGEM TEMPORAL 20

2.2 ABORDAGEM DE RECORRÊNCIA 23

2.3 ALGORITMOS PARA A ASA 24

2.3.1 ASA em uma dimensão. Adsorção de k-meros 25

2.3.2 ASA em duas dimensões. Adsorção de k^2-meros 27

2.3.3 ASAR. Adsorção de $k_1 \times k_2$-meros 30

2.4 SCALING. MÉTODO DE COLAPSO DE CURVAS 33

3 DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS 36

3.1 ASA EM SUBSTRATOS UNIDIMENSIONAIS COM DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS 36

3.2 ASA DE k^2-MEROS EM SUBSTRATOS BIDIMENSIONAIS 40

3.3 ASA DE k^2-MEROS EM SUBSTRATOS BIDIMENSIONAIS COM DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS 42

3.3.1 Análise de colapso de curvas 45

3.3.2 Proposta de modelo de ajuste 46

3.4 ASAR DE $k_1 \times k_2$-MEROS EM SUBSTRATOS BIDIMENSIONAIS COM DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS 49

3.4.1 Análise de colapso de curvas 53

3.5 CLASSE DE UNIVERSALIDADE NA TRANSIÇÃO DA DENSIDADE DE OCUPAÇÃO 55

3.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO 60

4 DISTRIBUIÇÕES COREELACIONADAS DE DEFEITOS 61

4.1 PROBLEMA ASA COM DEFEITOS CORRELACIONADOS 61

4.1.1 Solução da abordagem de recorrência 62

4.1.2 Modelo proposto 65

4.2 **Distribuição aleatória de defeitos (defeitos descorrelacionados)**. 66

4.3 DISTRIBUIÇÃO UNIFORME DE η-LIMITADOS 69

4.3.1 Eficiência na cobertura 72

4.3.2 ASA em duas dimensões com distribuição ordenada de defeitos. Adsorção de k^2-meros 74
4.3.3 ASAR em duas dimensões com distribuição ordenada de defeitos. Adsorção de $k_1 \times k_2$-meros 76
4.4 DEFEITOS CORRELACIONADOS POR LEI DE POTÊNCIAS 78
4.4.1 Distribuição de η-limitados 81
4.4.2 Quebra de universalidade 84
4.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO 87
5 CONCLUSÕES 88
REFERÊNCIAS **90**
APÊNDICE A – IMPLEMENTAÇÃO DOS ALGORIMOS DESCRITOS NO TEXTO **95**
APÊNDICE B – VALORES DE FRAÇÃO DE COBERTURA MÉDIA PARA A ADSORÇÃO DE $k_1 \times k_2$-MEROS **100**

1 INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE

A adsorção pode ser definida como um processo que leva a um aumento significativo na concentração de partículas em uma camada fina adjacente a uma interface, esta interface pode ser a fronteira entre líquido - sólido ou líquido - ar. A força motriz da adsorção são as interações de curto alcance entre partículas e interfaces, frequentemente chamadas de interações de superfície. De acordo com essa definição, um acúmulo físico de partículas causado, por exemplo, pela gravidade (sedimentação) não é classificado como adsorção. Um dos modelos utilizados para simular os processos de adsorção reais é adsorção irreversível, frequentemente referida como deposição ou adesão, aparecendo quando é criado um contato do tipo químico permanente entre uma partícula e uma interface.

Um princípio básico da física estatística de equilíbrio é o postulado das probabilidades iguais, isto é, cada estado microscópico com a mesma energia pode existir com a mesma probabilidade. Essa característica é equivalente à noção de ergodicidade que fundamenta a equivalência entre a média do conjunto formal da mecânica estatística e a média do tempo em um sistema de equilíbrio real. Sistemas em desequilíbrio em geral e sistemas com configurações congestionadas em particular não se enquadram neste esquema, pois eles não amostram uniformemente o espaço de estados de todas as configurações. Este fenômeno é conhecido como ergodicidade quebrada. A adsorção irreversível é uma configuração ideal para entender o fenômeno da ergodicidade quebrada porque todos os estados podem ser prontamente calculados (pelo menos em uma dimensão) (Krapivsky, et al., 2010).

Muitos processos nos domínios da física, biologia, química e tecnologia dependem, em algum estágio, da adsorção aleatória de certos elementos unitários nas superfícies. Uma classe de modelos de adsorção irreversível amplamente conhecida e útil que tem atraído muita atenção nas últimas décadas é a adsorção sequencial aleatória (ASA) em que as unidades a serem adsorvidas, uma por vez, não podem se sobrepor às unidades previamente adsorvidas (Rényi, 1958). Com a continuação do processo de adsorção, ocorre uma parada em algum limite de bloqueio caracterizado por uma cobertura máxima da superfície que depende da geometria dos substratos, das unidades adsorvidas e, eventualmente, de alguma

variante introduzida na dinâmica (Pasinetti, et al., 2019); (Wang, et al., 1993); (Pereyra & Albano, 1993); (Nazzarro, et al., 1997).

O conceito de ASA remonta à década de 1930 com o trabalho seminal de Flory (Flory, 1939), estudando a fixação de grupos pendentes em uma cadeia polimérica. Rényi em 1958, com o estudo do problema do estacionamento aleatório (Rényi, 1958), definiu os fundamentos matemáticos do modelo. Rényi mostrou que, se $f(L)$ é o número total médio de carros que podem ser estacionados numa rua de comprimento L então se cumpre que:

$$\lim_{L\to\infty} \frac{f(L)}{L} = \theta_r = 0.74759 \ldots, \qquad (1)$$

onde θ_r é a constante de Rényi. Em 1960, logo após a solução unidimensional de Rényi para o problema do *car parking* ser publicada, I. Palasti, uma associada de Rényi, considerou um análogo bidimensional do modelo de Rényi (Palasti, 1960). Ou seja, o empacotamento sequencial aleatório de quadrados unitários uniforme e aleatoriamente em um retângulo de lados a, b, com $a, b > 1$, onde, se um carro quadrado unitário se sobrepõe a outro já estacionado, ele é descartado. Os lados de cada carro quadrado são sempre paralelos aos lados do retângulo de estacionamento. O processo continua até que nenhuma outra unidade quadrada possa ser estacionada. Se $f(a,b)$ denota o número total médio de carros quadrados unitários que podem estar estacionados, Palasti conjecturou em 1960 que:

$$\lim_{a,b\to\infty} \frac{f(a,b)}{ab} \stackrel{?}{=} \theta_r^2 = (0.74759 \ldots)^2 = 0.55889 \ldots. \qquad (2)$$

Um método de simulação cuidadoso usado por Blaisdell e Solomon (Blaisdell & Solomon, 1970), para avaliar a conjectura de Palasti para o modelo bidimensional de Rényi mostrou que a conjectura de Palasti é falsa, mas que a diferença é pequena (cerca de 0.0025) em duas dimensões. Blaisdell e Solomon concluíram que a precisão absoluta da conjectura de Palasti deve diminuir com o aumento da dimensão.

Akeda e Hori em 1975 em um artigo da Nature (Akeda & Hori, 1975) publicaram resultados de experimentos numéricos que apoiaram a conjectura de Palasti. Isso foi baseado em quadrados bidimensionais com $\frac{L}{l} = 100$, onde L é o lado da superfície e

l é o lado dos quadrados adsorvidos. Após a notificação dos resultados de Blaisdell e Solomon que não suportavam a conjectura de Palasti, Akeda e Hori realizaram outros experimentos em 1976 (Akeda & Hori, 1976), realizaram a extrapolação necessária $\frac{l}{L} \to 0$ e obtiveram uma discrepância da conjectura de Palasti que era pequena , mas significativo, esta vez de 0.0027, que basicamente reproduz os resultados obtidos por Blaisdell e Solomon em 1970.

Finegold e Donnell em 1979 publicaram, também em artigo na Nature (Finegold & Donnell, 1979), os resultados das suas simulações bidimensionais por um método diferente. Nesse método, o estacionamento é coberto por uma malha de quadrados muito menor do que o carro quadrado unitário. Um carro em forma de disco é centralizado em um dos quadrados da malha, e o carro é então representado pelo conjunto mínimo de quadrados da malha que cobrirão completamente a área do carro em forma de disco. O estacionamento quadrado foi dividido em uma malha de 1024×1024. Os autores acharam que os limites inferior e superior da fração de cobertura são de 0.5629 ± 0.0053 e 0.5649 ± 0.0053 respectivamente. Os autores então afirmam que, uma vez que os resultados contêm dentro do intervalo de confiança o valor de $\theta_r^2 \cong 0.5589$, a conjectura de Palasti não deve ser rejeitada. Blaisdell e Solomon (Blaisdell & Solomon, 1982) comentam que a afirmação citada no trabalho "*... simulações foram feitas com condições de contorno periódicas mais realistas que não requerem extrapolação*", é incorreta, e para isto usam o argumento de que o tipo de contagem das unidades da malha cobertas por um carro antes da extrapolação $\frac{l}{L} \to 0$, pode render um valor mais alto para a densidade de empacotamento.

Em (Brosilow, et al., 1991) obteve-se que a fração de empacotamento para quadrados paralelos é de $\theta = 0.562\,009 \pm 0.000\,004$, aumentando ainda mais a diferença da previsão de Palasti de 1960. Este último trabalho vem para fechar uma etapa intensa onde muitos trabalhos foram publicados para rebater ou não a conjectura de Palasti. Atualmente, esta conjectura parece ter sido desmontada analítica e numericamente.

Neste período do entendimento do modelo ASA, paralelamente aos trabalhos que tentavam mostrar a validade ou não da conjectura de Palasti, surgem os trabalhos de J. Feder. Neste trabalho (Feder, 1980) é estudada a ASA de discos em uma superfície.

Foi descoberto, usando simulações computacionais, que a cobertura no limite de bloqueio é $\theta = 0.547 \pm 0.002$ e que a cobertura satura assintoticamente como $\tau^{-\frac{1}{2}}$ (de forma particularmente parecida à saturação em uma dimensão que é do tipo τ^{-1}), onde τ é o número de tentativas de colocar um novo disco. Trabalhos posteriores (Privman, et al., 1991) permitiram generalizar a lei de Feder para substratos contínuos:

$$\theta(\infty) - \theta(t) \sim \tau^{-\frac{1}{d}}, \tag{3}$$

onde d é uma função da dimensão do problema e os graus de liberdade das partículas adsorvidas. Para substratos discretos foi obtida uma lei de saturação assintótica do tipo exponencial (Privman, et al., 1991):

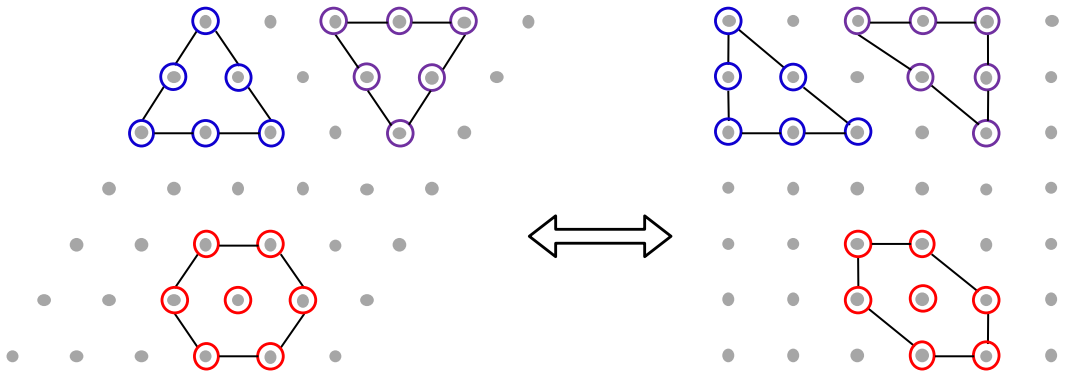
$$\theta(\infty) - \theta(t) \sim e^{-\frac{t}{\sigma}}, \tag{4}$$

onde o parâmetro σ, novamente depende da dimensionalidade e dos graus de liberdade do problema.

Um novo período intenso na década de 1990 seguiu com contribuições de Viot, Tarjus, Vigil e Schaaf (Tarjus & Viot, 1990); (Tarjus, et al., 1990); Ziff (Ziff & Vigil, 1990) e outros, e com o fim desta etapa vem o desvanecimento do interesse por encontrar uma solução analítica fechada para o problema da ASA em dimensões superiores. Entretanto, atualmente este campo de estudo parece ter vários paradigmas. Um deles é o estudo de sistemas com dimensões maiores ou iguais a dois mediante simulações computacionais. Em duas dimensões destacando, por exemplo, os trabalhos de Zhang (Zhang, 2018), Cieśla (Cieśla, et al., 2019) no contexto de adsorção de polígonos. Neste quadro, muitos trabalhos aparecem explorando o conceito de empacotamento ASA tridimensionais, como (Kubala, 2019) e (Yousefi, et al., 2019), embora não haja uma realização física plausível desta experiência, uma vez que não está claro como uma nova partícula poderia ser colocada no sistema. Porém fenômenos de teleportação (Bouwmeester, et al., 1997), futuramente poderiam ser considerados como candidatos de fenômenos de adsorção em três dimensões. Uma revisão particularmente interessante e abrangente desses e de outros tópicos relacionados à ASA pode ser encontrada em (Evans, 1993).

A chave para estudos teóricos de adsorção é uma formulação precisa do modelo. No entanto, a adsorção depende de muitos parâmetros relacionados com a natureza do adsorbato e do adsorvente. Logo, a escolha dos elementos básicos do modelo é extremamente importante. Nesse sentido, uma característica a ser considerada para modelar um substrato real é a suposição do espaço discreto, mais parecido com os sistemas reais por causa da granularidade atômica discreta da matéria. Um dos exemplos mais simples, mas atraentes, de um substrato discreto é uma rede quadrada. A rede quadrada é um dos cinco tipos de redes bidimensionais classificados por seus grupos de simetria e tem duas vantagens exclusivas, a saber: (i) é muito simples de trabalhar computacionalmente, isto é, pode ser entendida como uma matriz, permitindo definir a coordenação da rede de maneira simples e (ii) está conectada mediante uma simples transformação de coordenadas e uma redefinição da coordenação, (Darjani, et al., 2017) com os outros quatro tipos que em conjunto formam as muito conhecidas, redes de Bravais. Na Figura 1 mostramos um exemplo das transformações mencionadas acima.

Figura 1 – Transformação de uma rede triangular para uma rede quadrada. (a) Rede triangular, onde foram adsorvidos triângulos e hexágono. (b) Situação equivalente na rede quadrada.



Fonte: Autor.

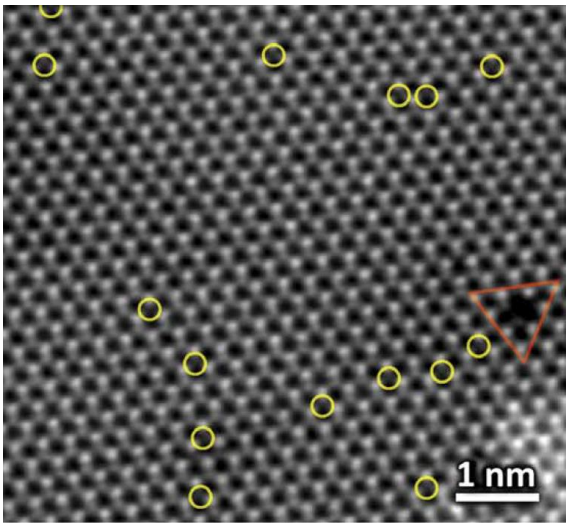
Neste caso observamos a transformação de uma rede triangular para uma rede quadrada e a correspondente relocalização dos sítios ocupados pelas partículas adsorvidas.

A rede quadrada é muito comum em estudos de ASA, em conexão com a adsorção de segmentos lineares ou k-meros (Tarasevich, et al., 2017); (Lebovka, et al., 2015) e partículas quadradas ou k^2-meros (Privman, et al., 1991); (Ramirez-Pastor, et al., 2019). Os termos k, nesses casos, significam a quantidade de locais no substrato ocupados por uma partícula adsorvida. É importante ressaltar que nunca foi estudado o modelo ASA para partículas retangulares, isto é $k_1 \times k_2$-meros. Aqui os termos k_1 e k_2 representam os números de sítios ocupados pelas partículas nas direções laterais.

Outro dos paradigmas atuais da modelagem com ASA é a introdução da heterogeneidade no substrato. O conceito de heterogeneidade pode ser entendido de várias formas. Nesta tese nossa interpretação de heterogeneidade está ligada à introdução de defeitos pontuais no substrato. Embora os defeitos desempenhem um papel importante na modificação das propriedades dos materiais, o fato de chamá-los de “defeitos” pode ter um impacto negativo. Mesmo que grandes quantidades de defeitos possam ser prejudiciais às propriedades dos materiais, defeitos bem projetados podem levar a propriedades sem precedentes e aplicações interessantes que os materiais originais não têm (Lin, et al., 2016).

Existem várias formas experimentais de introduzir defeitos em materiais. Por exemplo, a introdução de defeitos estruturais, como espaços atômicos vazios e limites de grãos, pode ser alcançada em condições de crescimento flutuante (Lin, et al., 2016), usando transporte químico de vapor (Carvalho, et al., 2017). Esses defeitos são frequentemente gerados de forma não intencional. No entanto, os defeitos estruturais podem ser gerados mais deliberadamente após a síntese por várias abordagens, como irradiação de íons/elétrons (Carvalho, et al., 2017), tratamentos de plasma e recozimento de alta temperatura na presença de diferentes gases (Carvalho, et al., 2017). Na Figura 2 se observa a imagem de alta resolução obtida com ADF (*Annular Dark Field*), de uma monocamada de dissulfeto de tungstênio triangular, dois tipos de defeitos são observados: vacâncias de monossulfeto (VS; círculos amarelos na Figura 2) e vacâncias WS_3 ocasionais (VWS_3; triângulo laranja na Figura 2). Neste sistema, as VS são encontradas nas regiões de borda da monocamada, e eles tendem a se agregar.

Figura 2 – Imagem de alta resolução obtida com ADF (*Annular Dark Field*), de uma monocamada de dissulfeto de tungstênio triangular. Os círculos amarelos ressaltam as vacâncias na rede.



Fonte: (Carozo, et al., 2017)

Embora os defeitos estruturais possam ser induzidos de forma intencional, podendo controlar razoavelmente a densidade deles no substrato, dificilmente pode ser controlada a distribuição espacial. Habitualmente, estudos teóricos assumem uma distribuição espacial aleatória. Este tipo de controle é mais factível usando dopagens (Feng, et al., 2017). Partículas novas são introduzidas no sistema que passam a ocupar sítios específicos da rede, seja por interação partícula – rede ou partícula – partícula. Em muitas situações realistas, sistemas deste tipo mostram propriedades espacialmente correlacionadas e, portanto, a existência de correlações espaciais entre os defeitos é uma consideração mais natural do que os defeitos distribuídos aleatoriamente. Uma busca ampla na literatura mostra que a aplicação do modelo ASA neste tipo de situações é um campo pouco explorado.

É importante destacar que a engenharia de defeitos em materiais é uma área relativamente nova (Lin, et al., 2016). Estes métodos devem continuar a ser desenvolvidos (Lin, et al., 2016), melhorando assim o controle da densidade de defeitos no material e a seletividade dos sítios que serão marcados como defeitos.

A suposição de um substrato com defeitos introduz dificuldades consideráveis na descrição teórica da adsorção, mas as simulações de computador surgiram como uma

ferramenta poderosa na busca de novas leis. O problema da cinética do ASA em substratos não simplesmente conectados (superfícies ou substratos com defeitos ou orifícios onde a adsorção é proibida) foi estudado apenas para k-meros. Em uma dimensão, temos soluções numéricas (Milosevic & Svrakic, 1993) e analíticas (Ben-Naim & Krapivsky, 1994); (Lee, 1997). Em duas dimensões, este problema não tem solução analítica exata, mas foi estudado usando o método de Monte Carlo (Lee, 1996); (Budinski-Petković & Kozmidis-Luburić, 1997). Foi demonstrado que os limites de empacotamento dependem do comprimento do segmento e da densidade de ocupação devido às impurezas (distribuídas aleatoriamente no substrato). No entanto, o efeito que as distribuições correlacionadas de defeitos têm na fração de cobertura ainda não foi estudado. Neste trabalho, estamos interessados nas consequências sobre a fração de cobertura, no limite de bloqueio, da adsorção de $k_1 \times k_2$-meros em superfícies não simplesmente conectadas. Aqui relatamos resultados de extensas simulações numéricas de adsorção de partículas em superfícies planas decoradas com dois tipos de concentração de defeitos. Distribuições regulares e aleatórias de defeitos são incorporadas e a dinâmica de adsorção é inspirada no algoritmo ASA. Além dos interesses teóricos intrínsecos, essas descobertas são úteis em vários processos de importância tecnológica, por exemplo: nas áreas de catálise, filtragem de poluentes e entrega dirigida de medicamentos (Gregoritza & Brandl, 2015); (Ritschel, 1989), entre muitas outras.

No contexto de problemas de adsorção-empacotamento, no nosso grupo foram realizados vários trabalhos experimentais e de simulação. Em (Mélo, 2005) se abordam os modelos de adsorção molecular em uma dimensão. O principal foco está nas estruturas geradas através de ASA de segmentos na reta real, onde a distribuição de tamanhos de segmentos (s), é uma lei de potências do tipo $n(s) \sim s^{-\tau}$. Em (Vieira, 2008) foi examinado o problema ASA de componentes d-dimensionais em um substrato d-dimensional, com ênfase nos aspectos estatísticos e motivados em trabalhos anteriores sobre assentamentos habitacionais espontâneos. Em (Ferreira, 2016) é investigado o problema do empacotamento de discos rígidos em uma cavidade bidimensional com pinos cilíndricos fixos, os quais são obstáculos com diâmetro muito menor do que os dos discos. Este trabalho foi a nossa inspiração para estudar o efeito de distribuições ordenadas de defeitos sobre a fração de cobertura em (Palacios & Gomes, 2020).

Este trabalho de tese encontra-se organizado da seguinte maneira. O capítulo 1 contém a introdução e estado da arte do modelo de ASA e os problemas de adsorção em superfícies não simplesmente conectadas. No capítulo 2 fazemos uma breve recompilação das ferramentas matemáticas e computacionais a serem utilizadas nos próximos capítulos de resultados para a realização das simulações e a interpretação heurística dos resultados. No capítulo 3 mostramos o primeiro conjunto de resultados. Aqui a absorção é realizada no substrato parcialmente preenchido com defeitos distribuídos espacialmente de forma aleatória. Obtemos leis da escala que permitem encontrar as similitudes dos resultados das simulações em duas dimensões com os resultados analíticos obtidos para uma dimensão. No capítulo 4 mostramos os resultados obtidos para a realização do modelo ASA em substratos parcialmente preenchidos com defeitos espacialmente correlacionados. Propomos um modelo novo que permite descrever de forma exata a aplicação do modelo ASA em uma dimensão. Com extensas simulações computacionais, para o caso bidimensional, obtivemos resultados que permitem concluir que a dinâmica de adsorção em substratos com este tipo de topologia é muito mais complexa do que para o caso de distribuições aleatórias de defeitos.

2 MÉTODOS ANALÍTICOS E NUMÉRICOS

Neste capítulo fazemos uma revisão dos principais detalhes teóricos do modelo ASA. Introduzimos as duas abordagens mais amplamente usadas na comunidade científica. Primeiramente abordagem temporal, que permite entender a cinética do modelo para substratos unidimensionais infinitos, além de introduzir a ideia de distribuição aleatória de defeitos como uma simples condição inicial nas equações dinâmicas do modelo. A seguir, a abordagem recursiva que nos permitirá entender o funcionamento do modelo ASA em substratos finitos com defeitos distribuídos espacialmente de forma correlacionada. A seção seguinte é dedicada ao entendimento dos algoritmos usados para simular o processo ASA em uma e duas dimensões. Finalmente o capítulo conclui com uma seção dedicada ao método para extração dos expoentes críticos do scaling.

2.1 ABORDAGEM TEMPORAL

Assuma uma rede unidimensional de tamanho infinito, em desequilíbrio químico com um bulk de moléculas. Suponha que as moléculas do bulk colidam e se *adsorvem* no substrato. Se as moléculas incidentes são monômeros que se ligam permanentemente a locais de adsorção simples e não há interações entre monômeros adsorvidos, então a densidade θ, definida como o cociente entre o número de sítios ocupados e o número total de sítios, aumenta com o tempo a uma taxa proporcional à densidade de vagas,

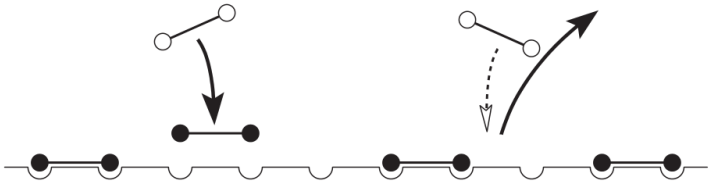
$$\frac{d}{dt}\theta = 1 - \theta. \qquad (5)$$

Assim, $\theta(t) = 1 - e^{-t}$, e as vagas desaparecem exponencialmente no tempo. Normalmente é definida a taxa de adsorção intrínseca como 1, correspondendo ao tempo de medição em unidades da taxa de adsorção inversa. No entanto, se cada molécula que chega, preenche mais do que um local no substrato, então uma região de vacâncias que é menor que o tamanho molecular nunca pode ser preenchida. No equilíbrio, o substrato alcança um estado de preenchimento parcial que não pode

acomodar adsorção adicional. Qual é a densidade desse estado? Qual é a taxa na qual a fração final é atingida? Estas são questões básicas da cinética de adsorção.

Um exemplo simples com comportamento coletivo não trivial é a adsorção sequencial aleatória de dímeros (Figura 3): "*moléculas que ocupam dois locais adjacentes de uma rede unidimensional*"

Figura 3 – Ilustração da deposição irreversível de dímeros. O dímero à esquerda é adsorvido com sucesso em dois locais vazios adjacentes, enquanto o dímero à direita não se adsorve.



Fonte: (Krapivsky, et al., 2010)**.**

Nós modelamos o fluxo constante de moléculas por tentativas de adsorção que ocorrem ***uma de cada vez*** em locais aleatórios no substrato. Uma tentativa de adsorção só é bem-sucedida se um dímero parar em dois locais vazios adjacentes. Se um dímero pousar em dois sítios ocupados ou em um sítio ocupado e um vazio, a tentativa falhará. Após cada tentativa bem-sucedida, a cobertura aumenta. Eventualmente apenas vagas isoladas permanecem. Quando esse estado é atingido, o substrato é bloqueado, já que nenhuma adsorção adicional é possível.

Adotemos um ponto de vista cinético e determinemos a evolução completa da cobertura no tempo. A cobertura final (no equilíbrio, $t \to \infty$) surge então como uma consequência simples. A descrição completa da evolução requer conhecer as probabilidades de todas as configurações possíveis de moléculas adsorvidas no substrato. No entanto, essas probabilidades contêm mais informações do que é necessário para determinar a evolução da cobertura (lembrando que nosso interesse intrínseco nesta abordagem é o comportamento assintótico no tempo). O que realmente precisamos em uma dimensão são as probabilidades de achar um intervalo vazio, ou seja, a probabilidade de que uma cadeia de m sítios consecutivos esteja vazia:

$$E_m = \mathcal{P}\left[\underbrace{o \ldots o}_{m}\right]. \qquad (6)$$

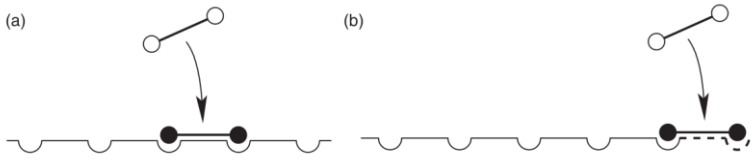
Aqui, $\mathcal{P}$ denota a probabilidade de uma dada configuração. Observe que os estados dos sítios externos à cadeia permanecem não especificados. Ou seja, E_m é a probabilidade de encontrar um intervalo vazio de comprimento m ou maior. Em particular, E_1 é a densidade de locais vazios e $\theta = 1 - E_1$ é a densidade de locais ocupados.

Para a adsorção irreversível de dímeros, as equações que descrevem a evolução das probabilidades de um intervalo vazio E_m são:

$$\frac{dE_m}{dt} = -(m-1)E_m - 2E_{m+1}, \quad m \geq 1. \qquad (7)$$

Novamente estamos definido a taxa de adsorção intrínseca como 1. O primeiro termo do lado direito da equação (7) explica o desaparecimento de um intervalo m devido à adsorção de dímeros dentro do intervalo, isto é exemplificado na Figura 4 (a). O fator $m - 1$ conta os $m - 1$ locais distintos onde o dímero pode ser adsorvido, de tal modo que permaneça completamente dentro do intervalo.

Figura 4 – Mudanças na probabilidade de intervalo vazio E_m para $m = 5$, com um evento de adsorção (a) no interior do intervalo e (b) na borda do intervalo (parte tracejada).



Fonte: (Krapivsky, et al., 2010)**.**

O segundo termo considera os dois eventos distintos de adsorção nos quais uma extremidade do dímero incidente está fora do intervalo, como na Figura 4 (b). Para os últimos eventos, o intervalo vazio deve conter pelo menos $m + 1$ locais vazios para acomodar a adsorção de um dímero na periferia do intervalo m; daí o fator E_{m+1}.

Observe que a equação (7) contém apenas termos de perda; isto é uma consequência do uso das probabilidades do intervalo vazio E_m como as variáveis dinâmicas básicas. Nessa representação, não há como criar um intervalo vazio de comprimento $\geq m$ pela adsorção de um dímero em um intervalo vazio ainda maior.

Se agora temos moléculas com k átomos, as equações mestras ficam:

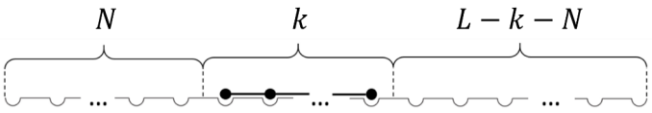
$$\frac{dE_m(t)}{dt} = \begin{cases} -(m-k+1)E_m(t) - 2\sum_{i=1}^{k-1} E_{m+i}(t), & m \geq k; \quad (8a) \\ -(k-m+1)E_k(t) - 2\sum_{i=1}^{m-1} E_{k+i}(t), & m < k. \quad (8b) \end{cases}$$

Os termos nesta equação são os correspondentes para o caso de adsorção de dímeros. Para $m \geq k$, o primeiro termo considera as $(m-k+1)$ maneiras diferentes que um k-mero pode ser absorvido no interior de um intervalo vazio de tamanho m. O segundo termo representa os $2(k-1)$ modos que o k-mero pode ser adsorvido, estando parcialmente fora e parcialmente dentro do intervalo original de tamanho m. Para $m < k$, o primeiro termo considera as $(k-m+1)$ maneiras que o intervalo m pode ser completamente coberto pelo k-mero. O segundo termo explica as maneiras pelas quais o k-mero cobre parcialmente o intervalo. Observe que a equação (8b) pode ser obtida simplesmente trocando os papéis de k e m na equação (8a).

2.2 ABORDAGEM DE RECORRÊNCIA

Exploremos outra ideia para tratar o problema do ASA. Suponha agora que temos um substrato unidimensional finito, com $L > k$ sítios, onde k-meros podem ser absorvidos. O primeiro k-mero pode ser colocado aleatoriamente nos $L-k$ primeiros sítios, após o qual sua posição é fixada, e qualquer sobreposição de k-meros é proibida. Portanto, quando o primeiro k-mero é adsorvido, surgem duas lacunas independentes com N e $L-k-N$ sítios respectivamente, como é observado na Figura 5.

Figura 5 – Adsorção do primeiro k-mero.



Fonte: Autor.

O processo de adsorção é sequencial, de modo que dois k-meros não podem ser adsorvidos simultaneamente. Seja $f(L)$ o número de k-meros esperados, em média, que eventualmente podem ocupar uma cadeia de L sítios inicialmente vazios, depois da adsorção do primeiro k-mero ocupando as posições $N+1, \ldots, N+k+1$, pode se pensar que a expectativa será a soma das expectativas dos três intervalos agora criados, ou seja:

$$\underbrace{f(N)}_{I} + \underbrace{f(k)}_{II} + \underbrace{f(L-k-N)}_{III}.$$

Tomando a média sobre de todos os possíveis valores de N (com distribuição uniforme por definição), temos:

$$f(L) = 1 + \frac{1}{L-k+1}\sum_{N=0}^{L-k}[f(N) + f(L-k-N)]. \qquad (9)$$

Levando em conta a simetria entre os intervalos I e III, podemos reescrever (9) como sendo

$$f(L) = 1 + \frac{2}{L-k+1}\sum_{N=0}^{L-k} f(N). \qquad (10)$$

A equação (10) é consistente com a versão contínua do problema (Burridge & Mao, 2004) e pode ser resolvida com a condição inicial $f(1 \leq L \leq k-1) = 0$.

2.3 ALGORITMOS DE ASA

A maioria das aplicações físicas de adsorção irreversível ocorre em substratos bidimensionais, onde um ponto de partida natural é o estudo da adsorção de objetos

estendidos elementares, como discos, retângulos e segmentos, como preliminar para a compreensão da adsorção de partículas reais, como proteínas. Embora não exista até agora um resultado analítico exato para o problema da ASA em dimensões superiores a um, a evolução da fração de cobertura em dimensões arbitrárias tem as mesmas características qualitativas de uma dimensão. Especificamente, o relaxamento no tempo para a fração de cobertura é exponencial em substratos discretos (Privman, et al., 1991) e algébrico em substratos contínuos (Privman, et al., 1991). Mas, na maioria dos casos, estes resultados são insuficientes para a extração de determinados parâmetros de interesse físico-matemático, gerando a necessidade da criação de algoritmos computacionais eficientes para a simulação do processo. Neste sentido, temos dois problemas em termos de otimização do tempo de cálculo computacional do algoritmo ASA. O primeiro é a determinação de uma possível sobreposição entre uma partícula já adsorvida e outra que está sendo inserida no substrato. O segundo, é saber quando o sistema já está saturado, ou seja, quando é impossível adsorver uma nova partícula. O objetivo desta seção é introduzir os principais algoritmos usados na modelagem computacional do modelo ASA.

2.3.1 ASA em uma dimensão. Adsorção de k-meros

Embora existam resultados analíticos exatos para o problema, o entendimento da complexidade algorítmica para este problema simples, permite preparar as bases para compreender os algoritmos usados em 2D.

Basicamente existem dois tipos de algoritmos para simular a adsorção:

Algoritmo cego (AC):

(i) Escolha um sítio do substrato aleatoriamente (com probabilidade uniforme).

(ii) Aceitar a tentativa de adsorção neste sítio se e somente se, ele e seus $k-1$ vizinhos à direita estiverem vazios.

(iii) Atualize o tempo pelo inverso de L, isto é: $t \rightarrow t + L^{-1}$.

Repita (i)-(iii) até que certo critério de parada seja atingido.

AC é fácil de implementar (ver Apêndice A.1), mas é um desperdício computacional porque para tempos suficientemente longos a grande maioria das tentativas de adsorção falham.

Algoritmo inteligente (AI):

(i) Criar uma lista $\mathcal{L}$ com todos os locais permitidos. Um local permitido é um sítio do substrato que cumpre com a condição de que ele e seus $k-1$ vizinhos à direita estão desocupados.

(ii) Escolha um local permitido aleatoriamente e elimine de $\mathcal{L}$: (a) ele, (b) seus $k-1$ vizinhos da direita e (c) seus $k-1$ vizinhos da esquerda. O passo (c) é indispensável para evitar superposição.

(iii) Atualizar o tempo por um valor inversamente proporcional a L_a (número total de sítios de adsorção permitidos): $t \to t + L_a^{-1}$.

Repita (ii) e (iii) até que o bloqueio seja alcançado ($L_a = 0$ ou simplesmente $\mathcal{L}$ seja o elemento nulo).

AI exige que monitoremos todos os sítios de adsorção permitidos. Essa sobrecarga adicional na contabilidade, compensa em eficiência computacional porque cada tentativa de adsorção é sempre bem-sucedida e há um custo computacional fixo por evento de adsorção (ver Apêndice A.4).

Para substratos muito grandes (tipicamente para valores de $L \geq 2048$), nossa experiência nos experimentos numéricos tem mostrado que o algoritmo mais eficiente é um que mistura os dois algoritmos descritos acima. Para conseguir uma maior eficiência, implementamos o AC nas primeiras etapas do processo de adsorção onde o número de sítios disponíveis é muito grande e contabilizá-los na memória do computador leva um custo computacional muito alto. Um pequeno passo intermediário permite identificar de maneira eficiente os sítios disponíveis; a seguir implementamos AI.

A questão que fica no ar é: como escolher a hora certa para a transição AC→AI. É sabido que para o modelo ASA, onde a adsorção é um processo de Poisson (Evans,

1993), há uma distribuição exponencial dos tempos de espera entre as tentativas de adsorção bem-sucedidas. Logo o tempo de espera pode ser escolhido como candidato a parâmetro de controle para a transição AC→AI. Para isto, em AC disponibilizamos uma variável T_f que contabiliza o número de tentativas malsucedidas consecutivas e volta para zero logo após uma tentativa bem-sucedida.

$$T_f \rightarrow \begin{cases} T_f + 1, \text{tentativa malsucedidas} \\ 0 \quad , \text{tentativa bem sucedidas} \end{cases} \tag{11}$$

O critério de parada de AC é, então, quando $T_f = T_f^c$, sendo T_f^c o valor crítico que deve ser optimizado para cada conjunto de parâmetros das simulações, isto é, número de sítios ocupados pelas partículas (k), número de defeitos (N_d), tamanho do substrato (L) etc.

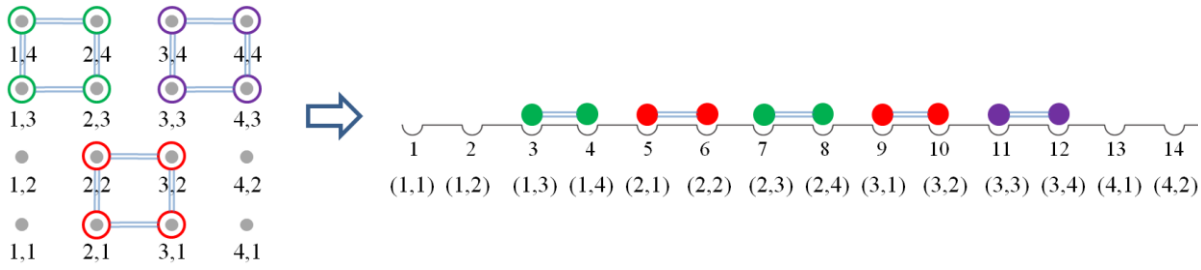
2.3.2 ASA em duas dimensões. Adsorção de k^2-meros

Um detalhe muito interessante dos substratos quadrados discretos, é que podem ser mapeados exatamente como se fosse um substrato unidimensional. Não é difícil encontrar que se (x, y) são as coordenadas de um sítio no substrato, então o índice do sítio se calcula como,

$$I = (x - 1)L + y. \tag{12}$$

Na Figura 6 vemos o esquema que nos permite interpretar de forma rápida a equação (12).

Figura 6 – Mapeamento da adsorção em um substrato quadrado (bidimensional) como um problema unidimensional.



Fonte: Autor.

Esta característica pode ser extrapolada para qualquer dimensão. Logo, o problema da adsorção em substratos quadrados se reduz ao problema unidimensional salvo os detalhes ressaltados em vermelho a seguir:

ASA em 2D:

AC em 2D:

(i) Escolha um sítio do substrato aleatoriamente (com probabilidade uniforme).

(ii) Aceitar a tentativa de adsorção neste sítio se e somente se, ele e seus $k^2 - 1$ vizinhos para direita e para acima estiverem vazios (ver Figura 7).

(iii) Atualize o tempo pelo inverso de L^2, isto é: $t \to t + L^{-2}$.

Repita (i)-(iii) até que certo critério de parada seja atingido.

AI em 2D:

(i) Criar uma lista com todos os locais permitidos. Um local permitido é um sítio do substrato que cumpre com a condição de que ele e seus $k^2 - 1$ vizinhos para direita e para acima, estão desocupados (ver Figura 7).

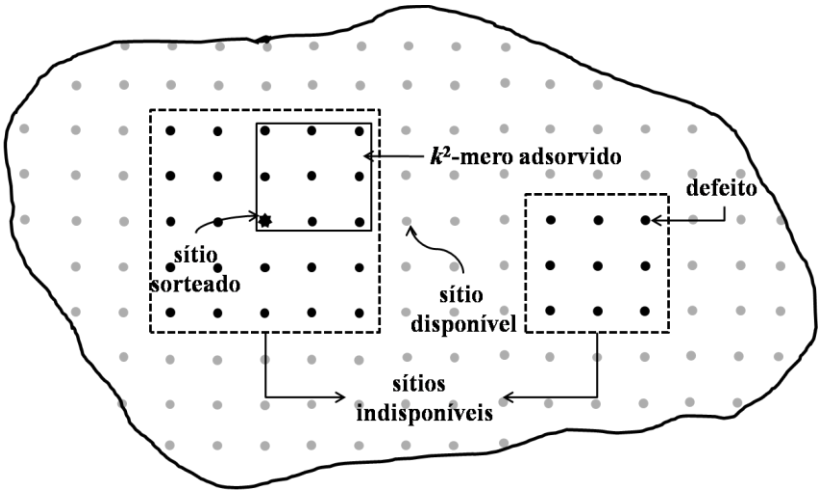
(ii) Escolha um local permitido aleatoriamente e elimine da lista ele e seus $(2k-1)^2$ vizinhos, isto é, sítios no interior do quadrado de lado $2k$, com centro no local permitido escolhido (ver Figura 7).

(iii) Atualizar o tempo por um valor inversamente proporcional a L_a (número total de sítios de adsorção permitidos): $t \to t + L_a^{-1}$.

Repita (ii) e (iii) até que o bloqueio seja alcançado ($L_a = 0$ ou simplesmente a lista seja o elemento nulo).

Agora, em AI devemos eliminar da lista dos locais disponíveis os $(2k-1)^2$ sítios vizinhos (ver Figura 7) e dependendo das condições de contorno usadas (Cieśla & Ziff, 2018), em (12) devemos definir o intervalo de validade das coordenadas (x, y). Neste trabalho usamos condições de contorno duras (isto é, as partículas podem tocar a borda do substrato, mas não podem aderir fora dele, cada partícula deve estar totalmente dentro), logo os locais disponíveis são tais que $x, y = 1, \ldots, L-k$. (ver os Apêndices A.2 e A.5)

Figura 7 – Representação esquemática dos sítios disponíveis após a adsorção de um k^2-mero. Assim como a eliminação dos sítios vizinhos de um defeito.



Fonte: Autor.

Devemos notar na Figura 7, que os $k^2 - 1$ sítios vizinhos a um defeito e o próprio sítio marcado com defeito, também devem ser eliminados da lista de sítios disponíveis, evitando assim uma futura superposição entre uma partícula e um defeito.

Esta conexão existente entre as redes hipercúbicas e a rede unidimensional, permite aplicar os conceitos desenvolvidos na seção 2.2, com o intuito de encontrar uma solução analítica exata para o problema de ASA de hipercubos em substratos hipercúbicos. Gastamos muito tempo desenvolvendo nossas ideias, mas o problema continua oferecendo resistência (Weiner, 1978).

2.3.3 ASAR. Adsorção de $k_1 \times k_2$-meros

A generalização para partículas retangulares (isto é $k_1 \times k_2$-meros) é o seguinte passo. É uma generalização importante, uma vez que dificilmente encontram-se "moléculas" que possam ser aproximadas por quadrados. Além do fato de que é introduzido um grau de liberdade a mais para as partículas (a orientação). Fenômenos como orientações ao acaso, orientações fixas, ou configurações polarizadas numa temperatura finita podem ser agora estudados. Admitindo-se, por exemplo, que existe um momento de dipolo elétrico/magnético ao longo do comprimento maior, a inclusão da temperatura pode ser feita da forma mais simples. Admitindo-se um sorteio na hora da adsorção, com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann $\exp\left(-\frac{mF}{kT}\right)$, onde m e F são o momento de dipolo e a intensidade do campo externo, elétrico ou magnético.

Independentemente da interpretação física, a anisotropia na orientação dos $k_1 \times k_2$-meros numa configuração empacotada é pré-determinada e pode ser caracterizada pelo parâmetro de ordem p, definido como: *a probabilidade de encontrar um* $k_1 \times k_2$-mero *com seu semieixo maior orientado na direção vertical*. Se diferentes orientações dos objetos depositados não são de igual probabilidade (ou seja, $p \neq \frac{1}{2}$), a definição do estado de bloqueio deve ser ampliada (Tarasevich, et al., 2015). Assim sendo, neste trabalho definimos o estado de bloqueio, para um valor fixo de p, como o momento em que não existe possibilidade de deposição de partículas com pelo menos uma orientação.

Para a adsorção de partículas anisotrópicas, neste trabalho usamos o algoritmo de adsorção sequencial aleatória de relaxamento (ASAR) (Lebovka, et al., 2011) que é muito semelhante ao ASA (ver os Apêndices A.3 e A.6). É bem sabido (Lebovka, et al., 2011) que o modelo ASA não permite a preservação do parâmetro de ordem p. Neste modelo, o substrato "*seleciona*" o $k_1 \times k_2$-mero com a orientação apropriada e resulta em desvio do parâmetro de ordem predeterminado (Lebovka, et al., 2011). Ao contrário, o modelo ASAR preserva melhor a anisotropia predeterminada (Lebovka, et al., 2011). Na prática, o algoritmo ASAR se descreve nos seguintes passos:

ASAR:

AC-ASAR

(i) Sorteie uma orientação (vertical, com probabilidade p ou horizontal, com probabilidade $1-p$)

(ii) Escolha um sítio do substrato aleatoriamente (com probabilidade uniforme).

(iii) Aceitar a tentativa de adsorção neste sítio se e somente se, ele e seus k_1k_2-1 vizinhos ($\max(k_1,k_2)$ na direção sorteada e $\min(k_1,k_2)$ na direção ortogonal) estiverem vazios.

(iv) Atualize o tempo pelo inverso de L^2, isto é: $t \to t + L^{-2}$.

(v) Se a tentativa é rejeitada, voltar a (ii) com a mesma orientação sorteada em (i). O loop (ii)-(v) se repete até que a partícula seja depositada. Caso isto não seja conseguido depois de revisar todos os sítios da rede, significa a saturação foi alcançada.

Repita (i)-(v) até que certo critério de parada seja atingido ou seja alcançada a saturação.

AI-ASAR

(i) Criar duas listas com todos os locais permitidos, para adsorção na direção vertical ($\mathcal{L}_v$) e horizontal ($\mathcal{L}_h$). Para definir os locais permitidos em cada lista veja o passo (iii) de AC-ASAR.

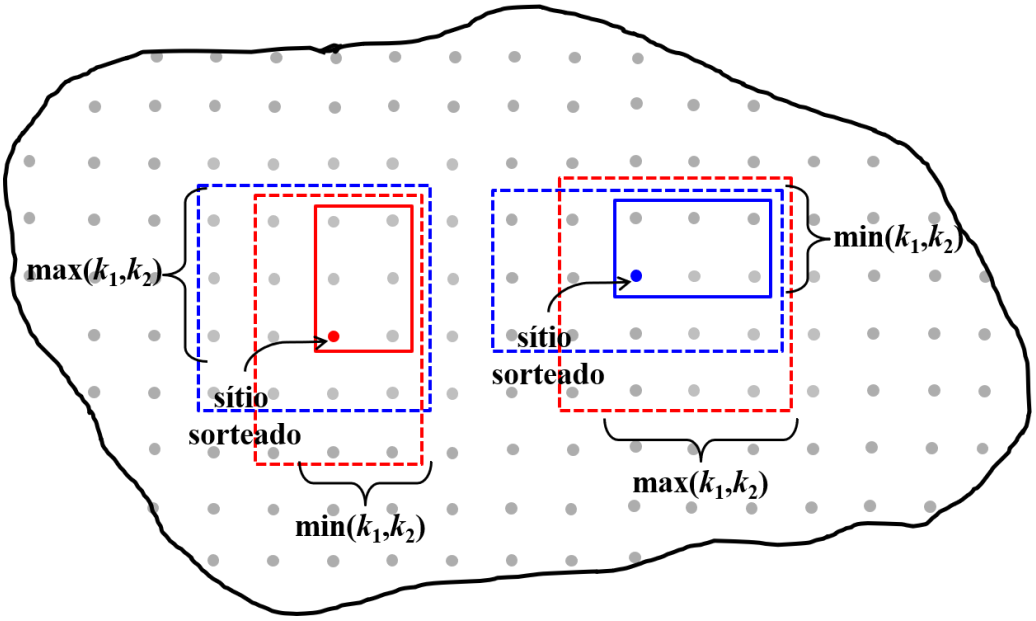
(ii) Escolha um local permitido de $\mathcal{L}_v$ com probabilidade p ou de $\mathcal{L}_h$ com probabilidade $1-p$. Para cada escolha, elimine de ambas as listas qualquer local que possa causar superposição no futuro (ver texto).

(iii) Atualizar o tempo por um valor inversamente proporcional a L_a (número total de sítios de adsorção permitidos): $t \to t + L_a^{-1}$.

Repita (ii) e (iii) até que o bloqueio seja alcançado ($L_a = 0$ ou pelo menos uma das listas seja o elemento nulo).

Note que o algoritmo ASAR é basicamente o mesmo que o usado na seção anterior para k^2-meros, com alguns acréscimos. Estes são: antes de selecionar aleatoriamente o sítio onde se realizará uma tentativa de adsorção, se sorteia uma orientação. Se a tentativa for malsucedida, a orientação sorteada não é rejeitada e um novo sítio de rede é selecionado aleatoriamente seguido por outra tentativa de adsorção com a mesma orientação predeterminada anteriormente. Este processo se repete até que o objeto seja depositado ou o número de tentativas malsucedidas ultrapasse um determinado limite. Novamente veja que, se não existe sítio algum que possa armazenar uma partícula com a orientação sorteada, isto significaria que o sistema alcançou a saturação, segundo nossa definição acima. Note também que como existem duas orientações possíveis, os sítios disponíveis devem ser armazenados em duas listas, diferenciando os locais disponíveis para adsorção na direção vertical e horizontal respetivamente.

Figura 8 – Representação esquemática dos sítios disponíveis após a adsorção de dois um $k_1 \times k_2$-mero em direções ortogonais. O lado esquerdo representa a adsorção de uma partícula na direção vertical e o lado direito na direção horizontal.



Fonte: Autor.

Observe que no passo (ii) de AI-ASAR, uma vez sorteada a orientação, pode existir o caso no qual, parte dos sítios que tem que ser eliminados de uma das listas pertençam à outra. Logo é preciso a eliminação em ambas as listas. Para esclarecer, suponha o seguinte evento: foi sorteada a direção e resultou a vertical (ver na Figura 8 lado esquerdo). Logo, de $\mathcal{L}_v$ devem ser eliminados todos os locais permitidos que pertençam ao retângulo com lados $2\max(k_1, k_2) - 1$ na direção vertical e $\min(k_1, k_2)$ na direção horizontal (ver na Figura 8, lado esquerdo, o retângulo de perímetro tracejado na cor vermelha). Porém, observe que qualquer tentativa de adsorção de uma partícula na direção horizontal, cujo sítio sorteado pertença ao interior do retângulo ressaltado com linha tracejada azul no lado esquerdo da Figura 8, se superporá com a partícula já adsorvida. Logo estes locais devem ser eliminados de $\mathcal{L}_h$. Para o caso no qual o sorteio inicial resultou na direção horizontal, observe o lado direito da Figura 8.

2.4 SCALING. MÉTODO DE COLAPSO DE CURVAS

O scaling, especialmente o scaling de tamanho finito (STF) (Skipetrova, 2020), surgiu como um marco teórico da análise de dados, importante para compreender e analisar problemas envolvendo escalas de comprimento divergentes. Tais problemas são abundantes em matéria condensada (Lv, et al., 2021), alta energia e física nuclear (Privman, 1990), situações de equilíbrio e não equilíbrio (Privman, 1990), problemas térmicos e não térmicos e muitos mais. A definição operacional do scaling é a seguinte: uma quantidade $m(t, L)$ dependendo de duas variáveis, t e L, é considerada como tendo scaling se puder ser expressa como:

$$m(t, L) = L^{\beta} f(L^{-\alpha} t). \tag{13}$$

Dependendo da natureza do problema de interesse, m pode se referir à magnetização, calor específico, tamanho ou alguma outra característica de um polímero, largura de uma superfície crescente ou flutuante e assim por diante. A equação (13) é a forma STF se L for uma dimensão linear do sistema e t for qualquer outra variável, pode até ser o tempo na dinâmica. No limite termodinâmico de sistemas de tamanho infinito, tal escala teria t e L representando dois parâmetros

termodinâmicos como o campo magnético, pressão, potencial químico etc. Se L é uma escala de comprimento, então β seria semelhante à dimensão desta quantidade m, e α da variável t. Em casos dominados por flutuações, geralmente é uma regra, ao invés de uma exceção, que α e β assumem valores não triviais, diferentes do que se espera de uma análise dimensional. Os expoentes e a função de escala $f(\cdot)$ então caracterizam o comportamento do sistema. O fato de duas variáveis completamente independentes (tanto conceitualmente quanto controladas em experimentos) se combinarem de maneira não trivial para formar uma única variável leva a uma enorme simplificação na descrição do fenômeno. Isso enfatiza a importância do scaling.

Uma maneira quantitativa de mostrar o scaling é o colapso de dados (também chamado de *scaling plot*) que remonta à observação original de Rushbrooke de que as curvas de coexistência para muitos sistemas simples poderiam cair em uma única curva (Bhattacharjee & Seno, 2001). Na nossa análise isto significaria que, os valores de $m(t, L)$ para vários t e L podem colapsar em uma única curva se $mL^{-\beta}$ for plotado contra $tL^{-\alpha}$. O método de colapso de dados, portanto, é um meio poderoso de estabelecer o scaling. Na verdade, agora é amplamente usado para analisar e extrair expoentes, especialmente de simulações numéricas. Dada a importância do scaling em uma ampla variedade de problemas, é imperativo ter uma medida apropriada para determinar a "qualidade do colapso" - para não ficarmos apenas dependentes da avaliação visual (embora os olhos sejam, em geral, bons juízes). Logo é imprescindível que esta medida seja feita mediante uma busca automática dos expoentes (neste trabalho, esta busca é feita através de um princípio de minimização) removendo assim a subjetividade da abordagem.

Existe um caso trivial no qual a função de escala $f(\cdot)$ é conhecida. Neste caso nosso problema se reduz a minimizar a soma dos resíduos, definida como:

$$R(\alpha, \beta) = \frac{1}{N} \sum \left| L^{-\beta} m(L^{-\alpha} t) - f(L^{-\alpha} t) \right| \qquad (14)$$

Basicamente o procedimento é o seguinte: para cada valor do parâmetro *L* teremos uma curva m, logo, encontrando os valores de α e β que minimizam a soma

do módulo da diferença acima, todas as curvas $m(t, L)$ tenderiam a colapsar em uma curva só que é precisamente a função de escala $f(\cdot)$.

Porém, na maioria dos problemas a função de escala não é conhecida; em troca, temos uma tabela de dados que conformam os valores numéricos da função $m(t_k, L_i)$ para cada valor do parâmetro L_i. Nesta situação o caminho natural é definir os resíduos como a soma do modulo da diferença entre cada par de curvas $m(t_k, L_i)$, isto é:

$$R(\alpha, \beta) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i \neq j} \sum_{k} \left| \tilde{m}(\tilde{t}_k L_i^{-\alpha}, L_i) L_i^{-\beta} - \tilde{m}\left(\tilde{t}_k L_j^{-\alpha}, L_j\right) L_j^{-\beta} \right| \qquad (15)$$

Em (15), $\mathcal{N}$ representa o número total de termos nas somas, $\tilde{t}_k$ é a coleção de abscissas que interpolam o valor original de t_k e $\tilde{m}(\cdot)$ é a versão interpolada de $m(\cdot)$. Para esta estimativa, apenas as regiões sobrepostas são consideradas, ou seja, as regiões onde os pontos com abscissa t_k de ambos os conjuntos estão presentes, neste procedimento não existem extrapolações dos dados. Uma vez definido o parâmetro para minimização, realizamos a busca automática no plano discreto $(\alpha_1 : \Delta\alpha : \alpha_2;\ \beta_1 : \Delta\beta : \beta_2)$ onde $\alpha_1(\beta_1)$ e $\alpha_2(\beta_2)$ são os limites inferior e superior respectivamente de $\alpha(\beta)$ na busca, $\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$ definem a resolução da busca e representam os erros de α e β, respectivamente.

As ferramentas introduzidas neste capítulo, serviram como base para a obtenção e análise dos principais resultados da tese. No entanto, eventualmente serão acrescentadas, no texto dos seguintes capítulos, algumas modificações a estas, assim como outros instrumentos numéricos e analíticos, que por questão de ordem, devem ser apresentados na sequência da exposição dos resultados. No próximo capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos da aplicação do modelo ASA em substratos com distribuição aleatória de defeitos. Para a implementação computacional ver Apêndice A.7

3 DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS

Reportamos aqui vários resultados da aplicação dos modelos ASA e ASAR em superfícies com uma distribuição aleatória de defeitos. A primeira seção do capítulo é dedicada à dedução da solução analítica exata do problema em uma dimensão. A seguir mostramos os resultados da aplicação do modelo ASA em duas dimensões para partículas quadradas, usando os algoritmos descritos no capítulo 2. Nesta seção, os principais resultados são: por um lado a análise do colapso de curvas e, por outro lado a proposta de um modelo de ajuste das curvas de fração de cobertura parcial como função da densidade de defeitos, isto baseado no resultado analítico obtido na seção anterior. Finalmente introduzimos a anisotropia das partículas no esquema de simulação. Encerramos o capítulo com resultados que nos permitem generalizar a lei de Lee (Lee, 1996) para a localização dos mínimos nas curvas de fração de cobertura total como função da densidade de defeitos, mostrando no processo que o expoente crítico que caracteriza a transição na densidade de ocupação na rede é único para partículas anisotrópicas.

3.1 ASA EM SUBSTRATOS UNIDIMENSIONAIS COM DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS

Estamos interessados em deduzir a solução analítica para a fração de cobertura obtida da aplicação do modelo ASA de k-meros em um substrato unidimensional inicialmente coberto com defeitos pontuais. Nossos objetivos são: (i) primeiramente procurar a fração de cobertura do substrato que será preenchido com defeitos pontuais, logo, (ii) a solução deste problema será usada como condição inicial para encontrar a solução propriamente dita da adsorção de k-meros. Para isto nos remetemos à equação (2.4a) e substituímos $k = 1$,

$$\frac{dE_{m,k=1}(t)}{dt} = -mE_{m,k=1}(t) \iff E_{m,k=1}(t) = e^{-mt}. \qquad (16)$$

Sabemos que a fração de cobertura é definida como $\theta(t) = 1 - E_{1,k=1}(t) = 1 - e^{-t}$. Veja que este resultado é o mesmo encontrado com a equação (5). Logo, no tempo t_0 o sistema alcança uma cobertura $\theta_0 = \theta(t_0) = 1 - e^{-t_0} \iff t_0 = -\ln(1 - \theta_0)$.

Finalmente, a probabilidade de encontrar um intervalo de m sítios consecutivos vazios para um tempo t_0 é $E_{m,k=1}(t_0) = (1-\theta_0)^m$. Este resultado é consistente como o resultado obtido em (Ben-Naim & Krapivsky, 1994).

A probabilidade $E_{m,k}(t)$ para adsorção de k-meros em um substrato ocupado inicialmente com impurezas pontuais $(k = 1)$ de densidade θ_0 segue as mesmas equações de taxa (8a). Desde que a densidade inicial de impurezas seja θ_0, e considerando a solução teste para $E_{m,k}(t)$ com $m > k$ (equação (8a)) como sendo:

$$E_{m,k}(t) = E_{m,k}(0)e^{-(m-k+1)t}\Phi(t), \tag{17}$$

onde $E_{m,k}(0) = E_{m,k=1}(t_0)$. Substituindo (17) em (8a) temos que:

$$\frac{\dot{\Phi}(t)}{\Phi(t)} = -2\sum_{i=1}^{k-1}\frac{E_{m+i,k}(0)}{E_{m,k}(0)}e^{(-m-i+k-1+m-k+1)t} = -2\sum_{i=1}^{k-1}(1-\theta_0)^i e^{-it}. \tag{18}$$

Integrando em ambos os lados de (18), finalmente chegamos a uma solução para a função $\Phi(t)$.

$$\Phi(t) = \exp\left[-2\sum_{i=1}^{k-1}\frac{1-e^{-it}}{i}(1-\theta_0)^i\right]. \tag{19}$$

Em seguida podemos substituir (19) em (17), e encontramos a solução geral para $E_{m,k}(t)$,

$$E_{m,k}(t) = (1-\theta_0)^m \exp\left[-(m-k+1)t - 2\sum_{i=1}^{k-1}\frac{1-e^{-it}}{i}(1-\theta_0)^i\right]. \tag{20}$$

A equação (20) representa a probabilidade de encontrar um intervalo de m sítios consecutivos vazios na rede, com $m > k$. Sabemos que para um tempo

suficientemente grande, os intervalos com $m > k$ desaparecem, ficando só intervalos com $m < k$. Assim sendo, buscamos a solução para $E_{1,k}(t)$, que satisfaz a equação:

$$\frac{d}{dt}E_{1,k}(t) = -k(1-\theta_0)^k \exp\left[-t - 2\sum_{i=1}^{k-1}\frac{1-e^{-it}}{i}(1-\theta_0)^i\right], \qquad (21)$$

onde foi substituída (20) em (8a). Integrando (21) chegamos a que

$$E_{1,k}(t) = 1-\theta_0 - k(1-\theta_0)^k \int_0^t dt' \exp\left[-t' - 2\sum_{i=1}^{k-1}\frac{1-e^{-it'}}{i}(1-\theta_0)^i\right]. \qquad (22)$$

Finalmente a fração de cobertura total no substrato (fração do substrato ocupado por k-meros e defeitos) é dada por $\theta(t) = 1 - E_{1,k}(t)$, ou seja:

$$\theta_t(t,\theta_0,k) = \theta_0 + k(1-\theta_0)^k \int_0^t dt' \exp\left[-t' - 2\sum_{i=1}^{k-1}\frac{1-e^{-it'}}{i}(1-\theta_0)^i\right], \qquad (23)$$

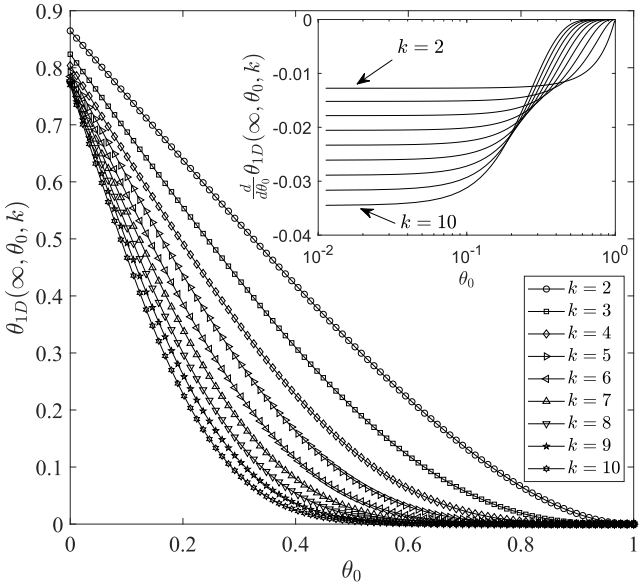
que é um resultado consistente com (Ben-Naim & Krapivsky, 1994). Esta integral pode ser adaptada para ser mais facilmente manipulável numericamente fazendo a mudança de variável $x = e^{-t'}$ e considerando a fração de cobertura parcial, isto é, a fração de sítios do substrato ocupados por k-meros:

$$\theta(t,\theta_0,k) = k(1-\theta_0)^k \int_{e^{-t}}^1 dx \ \exp\left[-2\sum_{i=1}^{k-1}\frac{\left(1-x^i\right)(1-\theta_0)^i}{i}\right]. \qquad (24)$$

Soluções numéricas da integral (24) podem ser encontradas facilmente usando qualquer um dos métodos de integração numérica disponíveis. Neste trabalho usamos

o método de Simpson. Na Figura 9 mostramos algumas soluções de (24) para $t \to \infty$ para distintos valores de k.

Figura 9 – Fração de empacotamento de saturação em função de k e da densidade inicial de defeitos pontuais para um substrato unidimensional, resultado da integração numérica da equação (24). Detalhe: gráfico semi-log horizontal das derivadas das curvas do gráfico principal.



Fonte: Autor.

Uma descrição fenomenológica dos resultados mostrados na Figura 9 é provida a seguir. Inicialmente, quando o número de defeitos é pequeno, esperamos um comportamento linear com inclinação negativa. De fato, assumindo que os defeitos estão bem separados uns dos outros, a presença de cada defeito elimina $2k - 1$ locais disponíveis na rede (para entender o porquê, o leitor deve se dirigir à seção 2.3.2). Logo podemos assumir uma lei do tipo $N_a(N_d) = L - N_d(2k - 1)$ onde N_a é o número de sítios disponíveis e N_d é o número de defeitos. No detalhe da Figura 9 podemos observar mais claramente o comportamento linear mencionado acima. Veja que o tamanho da região linear, assim como a inclinação das curvas, decrescem linearmente com o valor de k. Para N_d suficientemente grande, a probabilidade de sobreposição entre regiões excluídas por defeitos aumenta, fazendo com que a relação entre N_a e N_d deixe de ser linear e consequentemente, também as curvas θ.

3.2 ASA DE k^2-MEROS EM SUBSTRATOS BIDIMENSIONAIS

Comecemos agora nossa análise dos resultados obtidos na aplicação do modelo ASA em duas dimensões. Estudaremos primeiramente o processo de adsorção irreversível de partículas quadradas (k^2-meros), isto é, partículas que ocupam k^2 sítios na rede. Por questões óbvias de simetria e pelo fato de a adsorção estar sendo feita em um substrato discreto (o que significa que os pontos de ancoragem da partícula no substrato coincidem com os sítios da rede quadrada), os k^2-meros não são livres para escolher sua orientação na superfície. Este tipo de partícula modela fracamente a realidade já que a anisotropia de forma das moléculas é mais comum na natureza. Ainda assim, em princípio, todas as moléculas com mais de uma ligação de ancoragem forte são candidatas à adsorção de orientação fixa (Mansley, et al., 2010); (Ledieu, et al., 2001). O substrato contém defeitos ou impurezas em locais aleatórios. Consideramos que a força de ligação das partículas nesses locais é tão desprezível que elas não podem ser fixadas lá. Exceto nesses locais, a adsorção é possível se o espaço livre for grande o suficiente para acomodar uma partícula.

Como foi mencionado acima, para duas dimensões não existem resultados analíticos. Por tanto, é preciso implementar os algoritmos descritos na seção 2.3. As simulações foram feitas em um Intel(R) Core(TM) i7-8700k (12 núcleos). O tempo de máquina para gerar uma configuração ASA saturada de k^2-meros, para valores de k entre 2 e 16 em uma rede com $L = 4096$, varia entre 2 e 5 segundos. Executando o algoritmo em paralelo, as réplicas necessárias para calcular o valor médio de θ são obtidas com um fator de redução de tempo próximo a seis. Com a realização destas simulações foi observado que o parâmetro T_f^c definido na seção 2.3.1 para a transição entre os algoritmos AC e AI, não é especialmente sensível e pode ser variado entre 1×10^3 e 4×10^3 (isto é, entre 1×10^3 e 4×10^3 tentativas malsucedidas consecutivas em AC para passar para AI) obtendo assim a eficiência máxima.

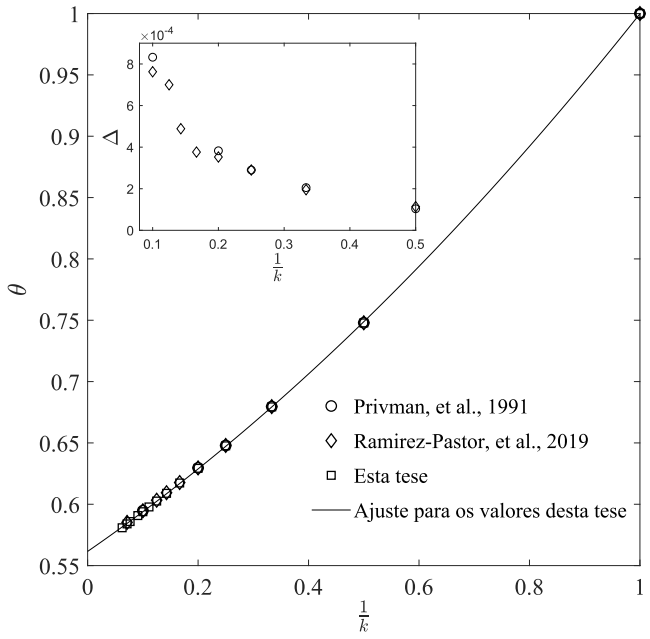
Na tabela 1, mostramos os valores médios da fração de cobertura de saturação e das barras de erro (desvio padrão) para quaisquer valores de k obtidos neste trabalho e em (Privman, et al., 1991) e (Ramirez-Pastor, et al., 2019).

Tabela 1 – Fração de cobertura de saturação média para a adsorção de k^2-meros em uma rede de 4096×4096 sítios. A média é obtida de 10^4 réplicas.

k	(Privman, et al., 1991)	(Ramirez-Pastor, et al., 2019)	**Esta tese**
2	0.74793(1)	0.74794(1)	0.7478(1)
3	0.67961(1)	0.67960(1)	0.6794(2)
4	0.64793(1)	0.64793(1)	0.6476(2)
5	0.62968(1)	0.62965(3)	0.6293(3)
6		0.61771(3)	0.6173(3)
7		0.60940(3)	0.6089(4)
8		0.60330(4)	0.6027(5)
9			0.5978(5)
10	0.59476(4)	0.59469(4)	0.5939(6)
11			0.5908(6)
13			0.5859(7)
14		0.58521(4)	0.5840(8)
16			0.5808(9)

Para uma comparação gráfica, os valores da fração de cobertura compilados na tabela 1 são plotados na Figura 10 . O detalhe na Figura 10 mostra a diferença entre os valores obtidos em nosso trabalho e os trabalhos citados.

Figura 10 – Fração de cobertura de congestionamento em função de k para k^2-meros em redes quadradas com k entre 2 e 16 (quadrados). Círculos e diamantes representam os dados obtidos nos trabalhos citados. O tamanho dos símbolos é maior do que as barras de erro correspondentes. Detalhe: diferença de fração de cobertura entre os trabalhos citados e os nossos.



Fonte: Autor.

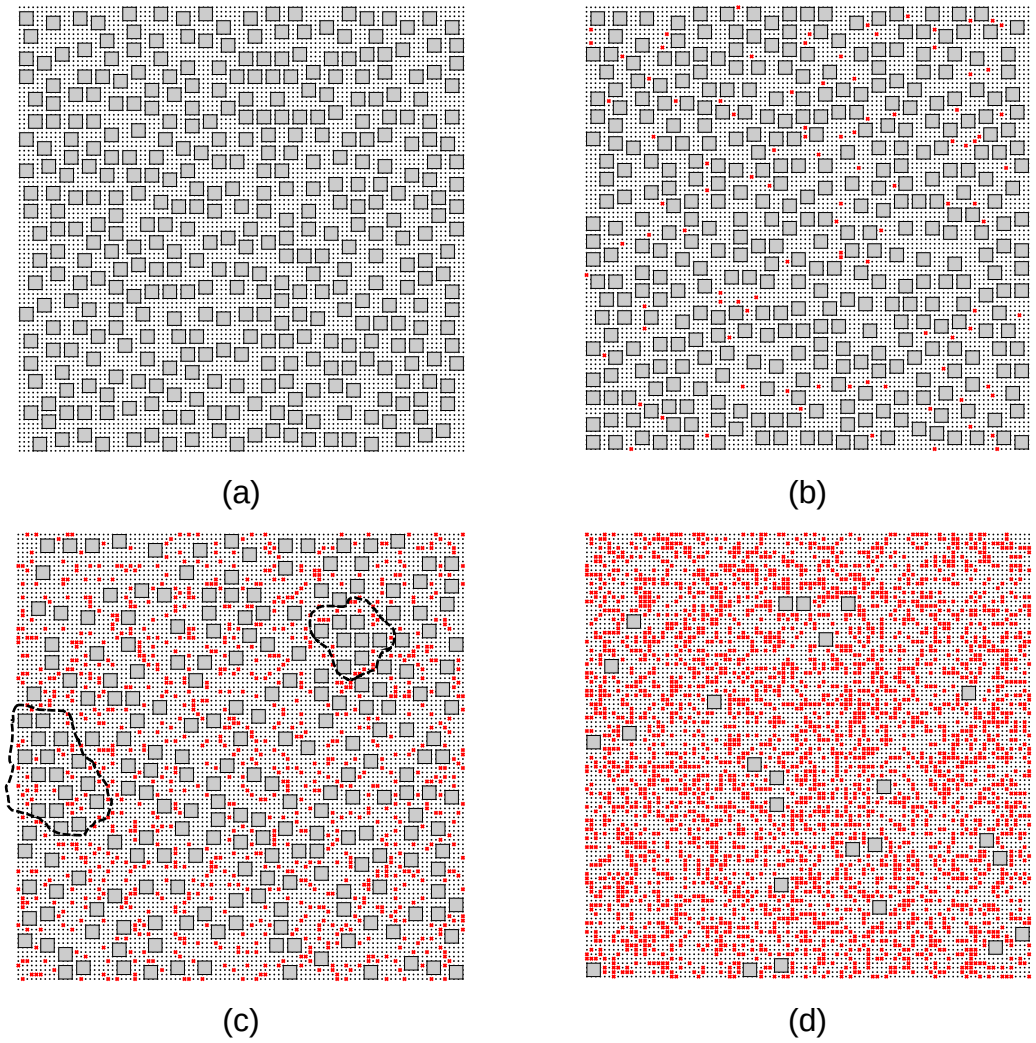
Como pode ser observado, as discrepâncias aumentam proporcionalmente ao valor de k. As razões para as divergências são os efeitos de tamanho finito causados pelo uso de condições de contorno fechadas. Por outro lado, nos trabalhos citados, a fração $\frac{L}{k}$ é mantida fixa e maior que 448. Os valores da fração de cobertura na tabela 1 em função de $\frac{1}{k}$ são ajustados a um polinômio de segundo grau usando mínimos quadrados, obtendo que $\theta = 0.128\left(\frac{1}{k}\right)^2 + 0.311\left(\frac{1}{k}\right) + 0.562$. A partir do ajuste, podemos ver que para $\frac{1}{k} \to 0$ (limite contínuo) recuperamos o valor da fração de cobertura para quadrados alinhados (Privman, et al., 1991).

3.3 ASA DE k^2-MEROS EM SUBSTRATOS BIDIMENSIONAIS COM DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS

Passamos agora a estudar o efeito da distribuição aleatória de defeitos na ASA de k^2-meros. Neste caso, os índices das posições dos defeitos no substrato são dados por uma matriz que contém $\lfloor L^2\theta_0 \rfloor$ números inteiros diferentes selecionados aleatoriamente de 1 a L^2, sendo θ_0 a densidade de defeitos colocados no substrato. É claro que nesse tipo de distribuição de defeitos, todas as diferentes configurações aleatórias têm a mesma probabilidade. Em todos os experimentos numéricos deste trabalho, são tomadas mais de 10^4 réplicas. No caso específico de distribuição aleatória de defeitos, cada réplica para obter uma configuração saturada tem uma distribuição aleatória diferente de defeitos.

Na Figura 11 mostramos configurações empacotadas típicas que resultam da aplicação do algoritmo ASA para quatro concentrações de defeitos, isto é, $\theta_0 = 0;\ 0.01;\ 0.1; 0.3$. Como esperado, a concentração de partículas adsorvidas diminui com a concentração de impurezas. Durante o processo de adsorção, a partícula que está sendo depositada interage com as partículas previamente adsorvidas, bem como com os defeitos via interação de volume excluído. Devido a essa interação, uma região vazia menor que o tamanho da partícula não pode ser ocupada. Como resultado, a densidade de empacotamento de saturação $\theta(\infty, \theta_0, k)$ não pode atingir a densidade de empacotamento máxima, isto é, $\theta(\infty, \theta_0, k) < 1 - \theta_0$.

Figura 11 – Configurações empacotadas típicas geradas pelo algoritmo de ASA num substrato de 100×100 sítios, onde foram adsorvidos 4^2-meros (quadrados cinza) , para quatro concentrações de defeitos (cruzes vermelhas) diferentes: (a) $\theta_0 = 0$, (b) $\theta_0 = 0.01$, (c) $\theta_0 = 0.1$, (d) $\theta_0 = 0.3$. Em (c) são identificados com linha tracejada clusters formados por k^2-meros interconectados.

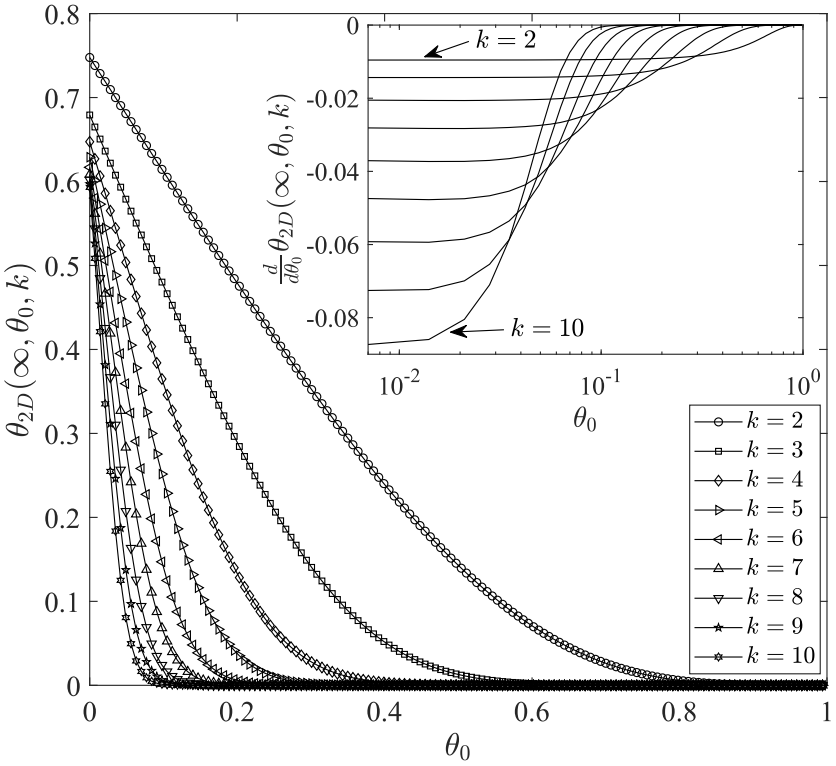


Fonte: Autor.

Note na Figura 11 (c), diferentemente de (a), (b) e (d), que para este valor intermediário de densidade de defeitos, começam a aparecer clusters formados por k^2-meros interconectados (ver na Figura 11 (c) as regiões delimitadas por linhas tracejadas). Isto é uma característica própria de sistemas fractais (auto similares). Em próximos trabalhos serão exploradas estas características.

A seguir mostramos os gráficos da fração de cobertura como função de densidade de defeitos e dos tamanhos das partículas adsorvidas.

Figura 12 – Fração de empacotamento de saturação para k^2-meros como função de k e da fração inicial de defeitos pontuais para uma rede quadrada. Detalhe: derivadas das curvas do gráfico principal.



Fonte: Autor.

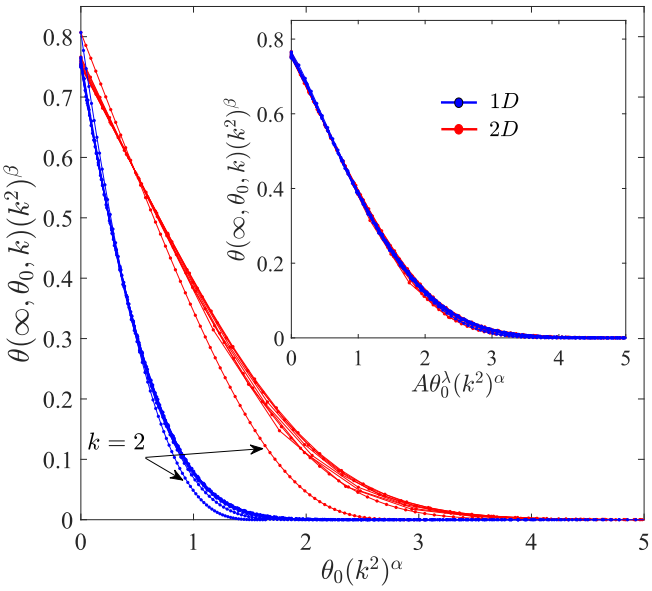
Podemos observar na Figura 12 que o valor de cobertura de saturação $\theta(\infty, \theta_0, k)$ dos objetos depositados diminui com a concentração de impurezas e esta diminuição é mais proeminente para objetos maiores. A diminuição de $\theta(\infty, \theta_0, k)$ é linear até concentrações de impurezas muito altas para os objetos menores, enquanto a adsorção de objetos maiores é mais afetada pela presença de impurezas. A justificativa fenomenológica para este comportamento é a mesma do que para o caso unidimensional (seção 3.1). No detalhe da Figura 12 podemos observar claramente o comportamento linear mencionado acima. Veja que o tamanho da região linear, assim como a inclinação das curvas, diferentemente das curvas da Figura 9 para o caso unidimensional, decrescem quadraticamente com o valor de k. Novamente, como no caso unidimensional, para θ_0 suficientemente grande, a probabilidade de sobreposição entre regiões excluídas por defeitos aumenta, fazendo com que a relação entre N_a e N_d (ver seção anterior) deixe de ser linear e consequentemente, também as curvas θ.

3.3.1 Análise de colapso de curvas

Agora estamos em condições de estudar o comportamento crítico da função $\theta(\infty, \theta_0, k)$ aplicando o Método de Colapso de Curvas (MCC) descrito na seção 2.4. A Figura 13 (gráfico principal) mostra os resultados da aplicação do método para as curvas da Figura 12 (linha com pontos vermelhos) e para o quadrado das curvas, resultado da integração numérica da equação (24), ou seja, o quadrado dos dados mostrados na Figura 9 (linha com pontos azuis). Foi usado o quadrado da equação (24), baseando-nos na intuição, devido as semelhanças extraídas da análise dos detalhes das Figura 9 e Figura 12.

Ao reescalar apropriadamente os eixos horizontal e vertical observamos um colapso razoável para os dois conjuntos de curvas, implicando a forma de escala de tamanho finito do tipo $\theta(\theta_0(k^2)^{\alpha})(k^2)^{-\beta}$ em ambos os casos, unidimensional e bidimensional.

Figura 13 – Gráfico principal: colapso de curvas para os casos 1D (k-meros, linha com pontos azuis) e 2D (k^2-meros, linha com pontos vermelhos) para distribuição aleatória de defeitos. Detalhe: reescalonamento do eixo horizontal para o caso 1D com $A = 2.298$ e $\lambda = 0.876$. Os valores dos expoentes críticos encontrados são $\alpha_{2D} = 0.804 \pm 0.001$ e $\beta_{2D} = 0.0556 \pm 0.0001$, $\alpha_{1D} = 0.356 \pm 0.001$ e $\beta_{1D} = 0.0564 \pm 0.0001$.



Fonte: Autor.

Algumas perguntas não respondidas desse resultado são: por que o caso $k = 2$ tanto para o caso unidimensional quanto para o caso bidimensional (mostrado na Figura 13, gráfico principal) não se ajusta com as outras curvas? Por que o expoente crítico $\beta_{2D} \approx \beta_{1D}$ mas o expoente $\alpha_{2D} \neq \alpha_{1D}$? Por enquanto não temos respostas definitivas para estas questões. No entanto, outros experimentos devem ser realizados, mas poderíamos obter classes de universalidade no sentido de que a razão dos expoentes críticos correspondentes às dimensões d e 1 seria uma função da dimensão do espaço.

Encontrados os expoentes críticos para os casos unidimensional e bidimensional, vemos que as funções de escala resultantes parecem ser iguais a menos de uma correção de escala no eixo horizontal (ver gráfico principal da Figura 13). Uma prova disto é o resultado mostrado no detalhe da Figura 13. Neste gráfico, o eixo horizontal dos resultados para as curvas azuis (caso unidimensional) foram reescalonados da forma $\theta_0 \rightarrow A\theta_0^{\lambda}$, com $A = 2.298$ e $\lambda = 0.876$.

3.3.2 Proposta de modelo de ajuste

O fato de que as funções de escala para os casos unidimensional e bidimensional sejam aparentemente as mesmas, revela a equivalência intrínseca entre estes dois problemas. Muito provavelmente para dimensões superiores encontremos resultados similares. O último resultado encontrado na seção anterior nos encorajou para assumir pela primeira vez, um modelo de ajuste para o caso bidimensional, baseado no resultado da integração numérica da equação (24). Por simplicidade, chamaremos à fração de cobertura de saturação $\theta(\infty, \theta_0, k)$ simplesmente de $\theta(\theta_0, k)$. Nossa proposta então é ajustar o caso bidimensional usando uma modificação do modelo analítico unidimensional (24) para cada valor de k, da forma:

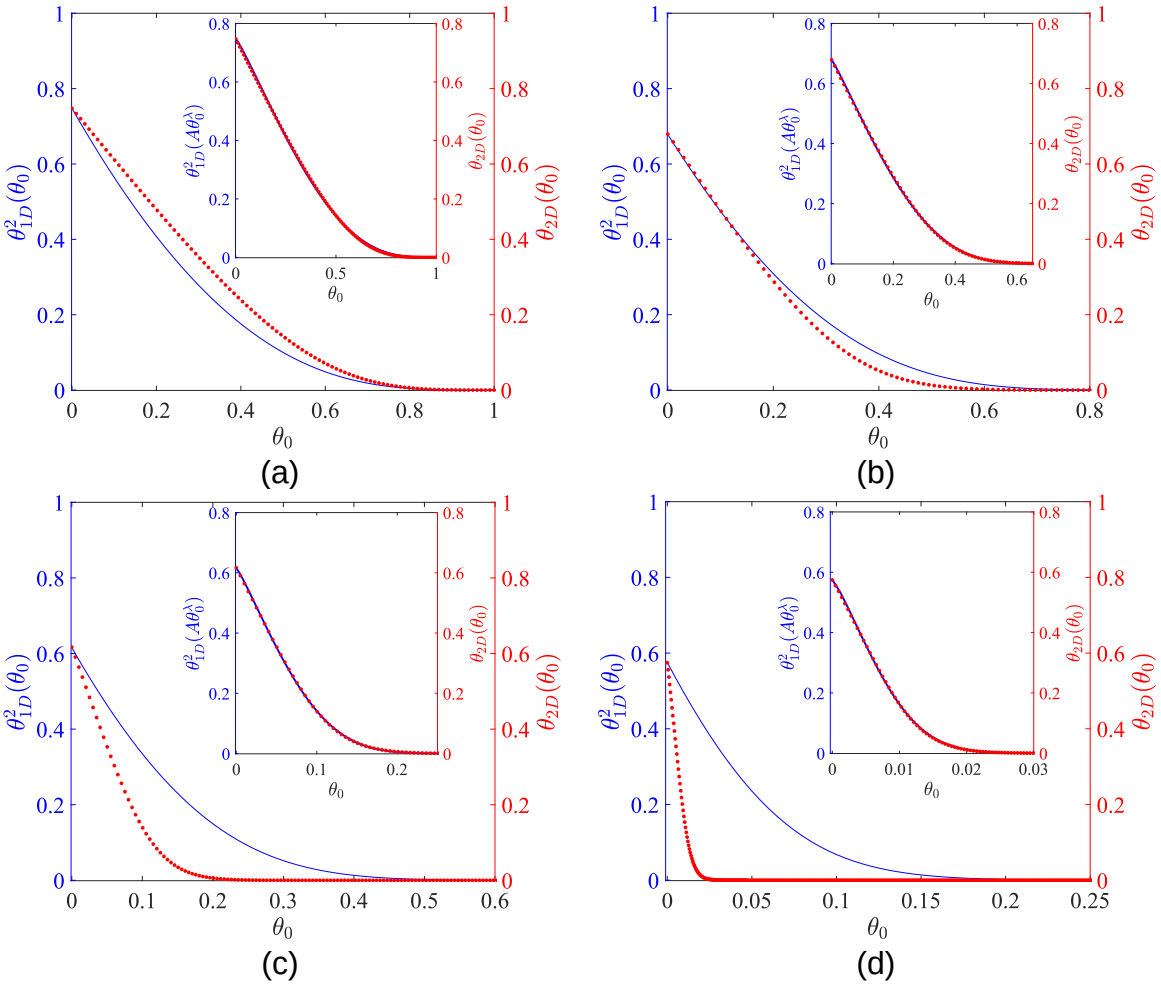
$$\theta_{2D}(\theta_0, k) \cong \theta_{1D}^2\left(A\theta_0^{\lambda}, k\right), \qquad (25)$$

onde A e λ são os parâmetros do ajuste. Como não existe uma expressão fechada para a função $\theta_{1D}(\theta_0, k)$ (para $k > 3$), este ajuste é feito de maneira similar ao processo de otimização dos expoentes críticos (método descrito na seção 2.4), porém dessa vez otimizamos os valores de A e λ que fazem mínimo o módulo da diferença

entre duas curvas correspondentes ao caso uni e bidimensional para um mesmo valor de k.

A Figura 14 mostra quatro exemplos dos resultados das simulações da adsorção de k^2-meros ajustados ao modelo (25). Para cada caso o gráfico principal mostra o resultado original (os pontos vermelhos são o resultado da simulação, a linha contínua azul é o resultado da integração numérica de $\theta_{1D}^2(\theta_0, k)$) e o detalhe mostra o resultado do ajuste (pontos vermelhos os resultados da simulação, linha contínua azul o resultado da integração numérica, reescalando a variável θ_0, ou seja $\theta_{1D}^2(A\theta_0^\lambda, k)$).

Figura 14 – Ajuste dos resultados das simulações para quatro valores de k. (a) $k = 2$, (b) $k = 3$, (c) $k = 6$, (d) $k = 20$. Para cada caso o gráfico principal mostra o resultado original (os pontos vermelhos são o resultado da simulação, a linha contínua azul é o resultado da integração numérica de $\theta_{1D}^2(\theta_0, k)$) e o detalhe mostra o resultado do ajuste (pontos vermelhos os resultados da simulação, linha contínua azul o resultado da integração numérica, reescalando a variável θ_0, ou seja $\theta_{1D}^2(A\theta_0^\lambda, k)$).



Fonte: Autor.

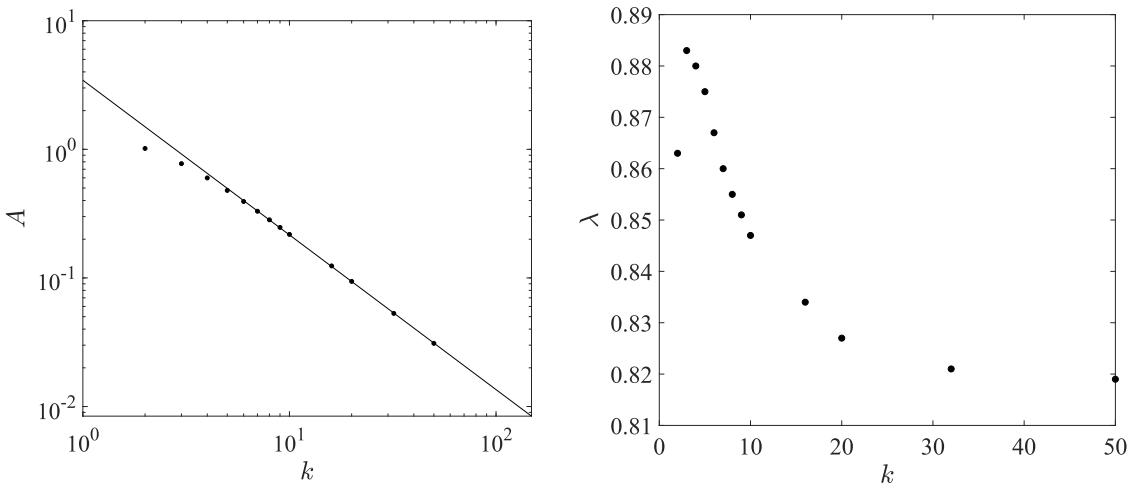
Como podemos observar na Figura 14, para valores pequenos de k o modelo (25) não parece reproduzir de maneira exata os resultados das simulações. Por exemplo, para $k = 2$ (Figura 14 (a)) a norma dos resíduos é de 18×10^{-6}. Com o aumento de k a concordância melhora, isto é comprovado gráfica e quantitativamente sendo a norma dos resíduos para $k = 50$ igual a 1.3×10^{-6}. Os resultados dos parâmetros de ajuste para cada valor de k são mostrados na tabela 3.1.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros do ajuste de (25).

k	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	20	32	50
A	1.016	0.774	0.599	0.479	0.393	0.330	0.283	0.247	0.218	0.124	0.094	0.053	0.031
λ	0.863	0.883	0.880	0.875	0.867	0.860	0.855	0.851	0.847	0.834	0.827	0.821	0.819

Como podemos observar na Figura 14 (a), o caso $k = 2$ é o único no qual o resultado analítico original tem uma taxa de decrescimento maior para densidades baixas. Isto é refletido no valor do parâmetro A, sendo maior do que 1 para $k = 2$ (porque é preciso uma expansão da escala para superpor as curvas) e menor do que 1 para $k > 2$ (porque é preciso uma contração da escala para superpor as curvas).

Figura 15 – Gráfico do comportamento dos parâmetros A (a) e λ (b) do ajuste (25).



(a) (b)

Fonte: Autor.

Na Figura 15 (a) se mostra em um gráfico log-log o comportamento do parâmetro A (pontos) como função de k, onde podemos apreciar que para valores suficientemente grandes de k o parâmetro A comporta-se como uma lei de potências (linha contínua) da forma $A = 1.24k^{-1.206}$. O parâmetro λ apresenta um comportamento mais complexo, com um crescimento passando de $k = 2$ para $k = 3$ e logo depois um comportamento monótono decrescente até o final do spam analisado. Foi mostrado que o comportamento de λ para k suficientemente grande não é tipo lei de potência.

As consequências do fato de que possamos analisar a adsorção de k^2-meros em duas dimensões, na presença de defeitos distribuídos aleatoriamente, mediante o modelo exato para a adsorção de k-meros em uma dimensão, é quanto menos interessante. Significa que a dinâmica dos dois processos é similar, uma vez que a distribuição espacial dos defeitos na superfície (caso bidimensional) herda as mesmas características que a distribuição espacial dos defeitos em um substrato unidimensional.

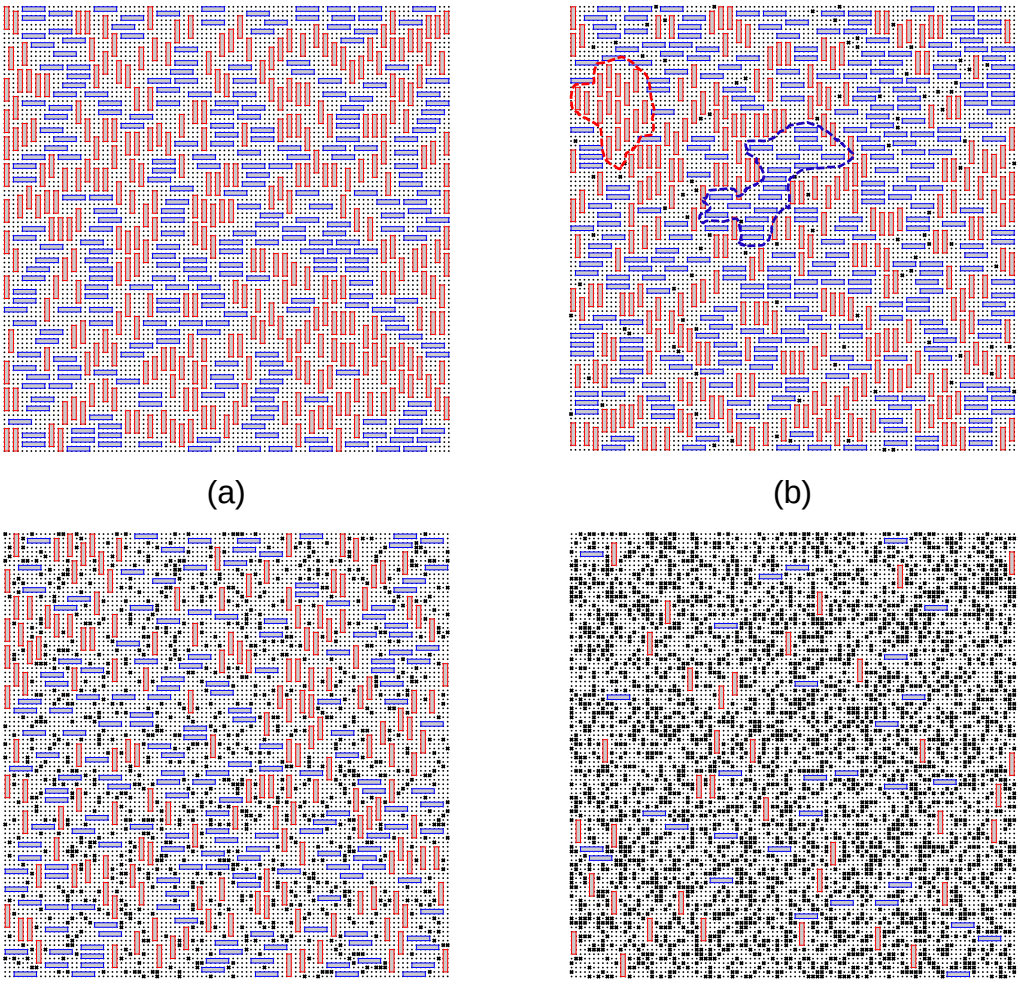
3.4 ASAR DE $k_1 \times k_2$-MEROS EM SUBSTRATOS BIDIMENSIONAIS COM DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS

O próximo passo no nosso trabalho foi o estudo da adsorção de partículas anisotrópicas em substratos com distribuição aleatória de defeitos. A introdução da anisotropia como parâmetro ativo nas nossas simulações se justifica por vários fatos. O primeiro é que não existe nenhum trabalho, até onde nossa revisão bibliográfica chegou, que estude a adsorção de partículas retangulares em substratos não simplesmente conectado. O segundo fato é que a anisotropia de forma é uma generalização importante devido a que dificilmente se encontram na natureza, partículas que possam ser aproximadas como quadrados perfeitos. Como foi discutido na seção 2.3.3, para a adsorção de partículas anisotrópicas o algoritmo ASA é aperfeiçoado com a metodologia de relaxamento mencionada na seção 2.3.3 convertendo-se no algoritmo ASAR. Os valores de fração de cobertura de saturação para $k_1 \times k_2$-meros, se encontram na tabela B1 do Apêndice B.

A Figura 16 mostra quatro configurações empacotadas típicas, resultantes do processo ASAR sobre um substrato quadrado de 100×100 sítios. Foram adsorvidos 2×6-meros para $p = 0.5$ para quatro valores de densidade de defeitos $\theta_0 =$

$0;\ 0.01; 0.1; 0.3$. O leitor poderá analisar minuciosamente a Figura 16 e encontrará que ainda existem espaços vazios. Porém, isto é uma consequência da definição de “saturação” para a adsorção de partículas anisotrópicas. Esta definição impõe a restrição de que o sistema está saturado uma vez que não seja aceita adsorção adicional de algum tipo específico de orientação (vertical ou horizontal), com o objetivo de preservar o parâmetro.

Figura 16 – Configurações empacotadas típicas, resultantes do processo ASAR, para $L = 100$, foram adsorvidos 2×6-meros fixando o parâmetro de anisotropia $p = 0.5$, para quatro densidades de defeitos: (a) $\theta_0 = 0$, (b) $\theta_0 = 0.01$, (c) $\theta_0 = 0.1$, (d) $\theta_0 = 0.3$. Em (b) são identificados com linha tracejada em cores os clusters formados por k^2-meros interconectados (vermelha, clusters de k^2-meros orientados verticalmente e azul, k^2-meros orientados horizontalmente).



(a) (b)

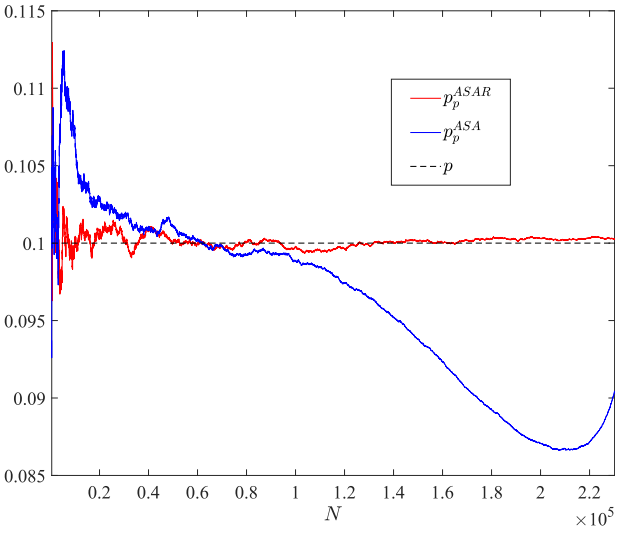
(c) (d)

Fonte: Autor.

Assim sendo, em cada caso (Figura 16 (a)-(d)) eventualmente existirão regiões vazias que admitiriam adsorção de partículas, mas de uma orientação só, não sendo passível adsorção alguma na direção ortogonal. Por exemplo, em (a) existem 6 sítios disponíveis para adsorção de partículas orientadas na direção horizontal; em (b) 11 para a direção horizontal; em (c) 5 para a direção vertical e finalmente em (d) 6 para a direção vertical. Estes números são variáveis aleatórias devido ao caráter estocástico do modelo ASAR. Com a introdução da anisotropia, o efeito de "clustering" mencionado na seção 3.2 aparece antecipado para uma densidade de defeitos menor, no que diz respeito à formação de clusters de partículas com uma mesma orientação (ver na Figura 16 (b) as regiões delimitadas por linhas tracejadas).

A adoção da relaxação é imprescindível para a conservação do parâmetro de anisotropia. Para mostrar este fato, definimos como parâmetro de anisotropia dado (p), o valor predeterminado pelo usuário e o parâmetro de anisotropia próprio, o valor calculado logo depois da simulação, definido como $p_p \equiv \frac{N_v}{N_v+N_h}$, onde N_v (N_h) é o número de partículas orientadas na direção vertical (horizontal). Na Figura 17 mostramos o comportamento dinâmico de p_p como função do número de tentativas de adsorção bem-sucedidas para os modelos ASA e ASAR.

Figura 17 – Evolução de p_p com o número N de tentativas bem-sucedidas para ASAR (linha vermelha) e ASA (linha azul). A linha tracejada representa o valor de $p = 0.1$, para uma rede de 2048×2048.

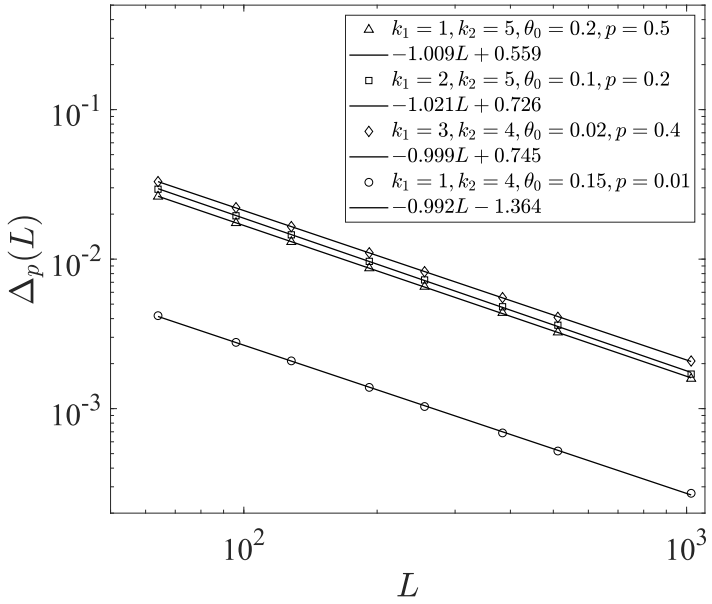


Fonte: Autor.

A diferença entre os modelos ASA e ASAR é agora evidente. A análise da Figura 17 mostra que o modelo ASA não permite a preservação do parâmetro de anisotropia. Neste modelo, o substrato “seleciona” a partícula com a orientação apropriada, resultando no desvio de p quando comparado com p_p. Ao contrário, o modelo ASAR preserva melhor a anisotropia predeterminada.

Eventualmente o valor final de p_p^{ASAR}, ou simplesmente p_p de agora em diante, oscila na vizinhança de p e é esperado que estas flutuações diminuam com o tamanho do sistema. Para ser mais precisos na nossa análise, a seguir calculamos o desvio padrão de p_p ($\Delta_p(L)$) para vários valores do comprimento linear do substrato, considerando um amplo espectro de valores dos parâmetros de simulação k_1, k_2, θ_0, p. Na Figura 18 mostramos o gráfico da dependência funcional $\Delta_p(L)$ versus L em uma escala log-log para $L = 64, 96, 128, 192, 256, 384, 512, 1024$, tomando as médias entre 10^7 e 10^4 réplicas independentes.

Figura 18 – Gráfico da dependência funcional $\Delta_p(L)$ para diferentes escolhas dos parâmetros de simulação (ver legenda). As linhas contínuas representam os melhores ajustes (ver texto) em cada caso. Todos $\Delta_p(L)$ decaem com 1/L.



Fonte: Autor.

Como esperado, as flutuações de p_p ao redor de p vão para zeros com o aumento do tamanho do substrato e consequentemente o número de partículas adsorvidas. Na Figura 18 a linha contínua representa o melhor ajuste das curvas ao modelo de redimensionamento

$$\Delta_p(L) \sim L^{-\frac{1}{\nu_p}}. \tag{26}$$

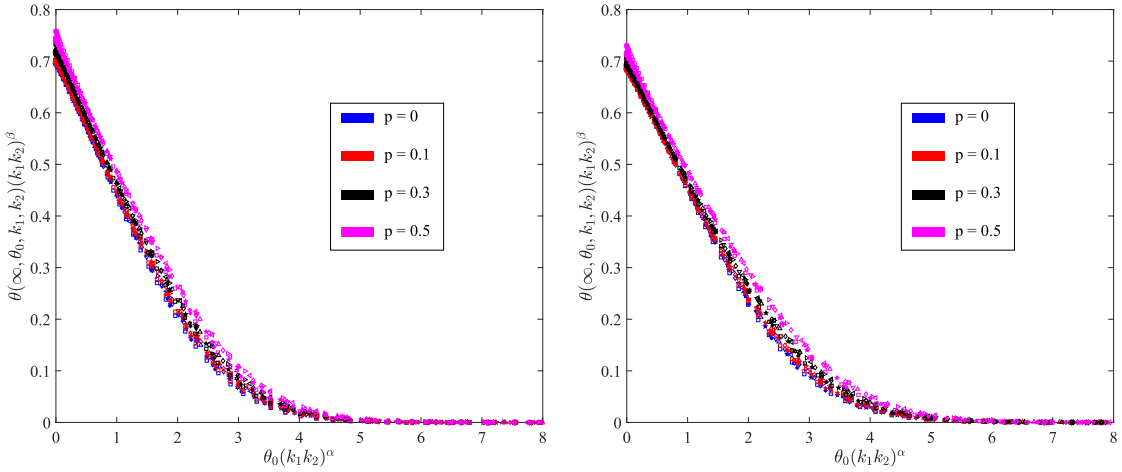
Observando os valores das inclinações nos ajustes (legenda do gráfico da Figura 18) podemos concluir que o expoente crítico ν_p é o mesmo sempre (≈ 1.0), independentemente da escolha dos parâmetros de simulação. Isto nos permite conjecturar que ν_p caracteriza uma classe de universalidade. Trabalhos futuros serão feitos para comprovar a validez da lei (26) em dimensões superiores.

3.4.1 Análise de colapso de curvas

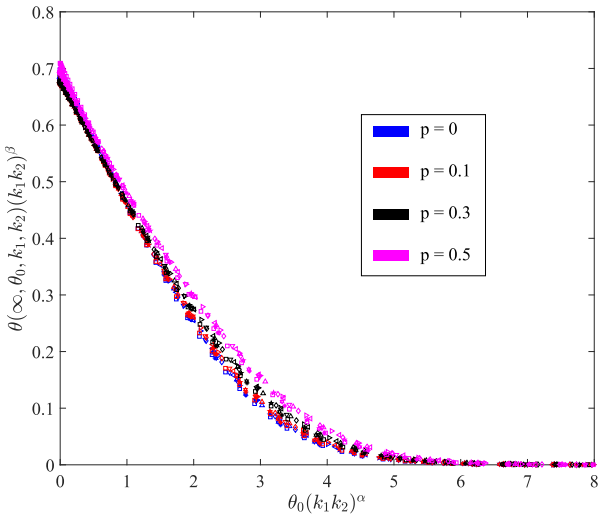
A seguir mostramos as curvas da fração de empacotamento de saturação como função da densidade de defeitos. O comportamento não é diferente às curvas da Figura 12. Uma dependência linear para densidades de defeitos suficientemente baixas, seguido de um comportamento não linear para densidades altas. A regiões lineares das curvas, apresentam o mesmo comportamento quadrático discutido para a Figura 12.

Na Figura 19 encontramos o colapso das curvas para três valores da relação de aspecto κ e em cada caso para quatro valores do parâmetro de anisotropia. Nota-se que existe um scaling moderado na variável p (que não foi considerado no colapso), isto é, devido a que com o aumento deste parâmetro a fração de cobertura aumenta na mesma proporção para cada valor de densidade de defeitos. Este efeito diminui com o aumento da relação de aspectos das partículas. É importante ressaltar que as leis de escala encontradas aqui só são válidas para a adsorção de partículas com uma mesma relação de aspecto. Isto quer dizer que ao tentar realizar o processo de colapso de curvas, para conjuntos de curvas que pertencem a valores de κ diferentes, não temos sucesso.

Figura 19 – Fração de cobertura de saturação como função da densidade de defeitos redimensionando apropriadamente os eixos horizontal e vertical usando o método de colapso de curvas. Nas figuras, cada cor representa um valor diferente do parâmetro de anisotropia. As figuras da (a) até a (c) representam os três valores de relação de aspecto $\kappa = 2, 3, 4$ respectivamente.



(a) (b)



(c)

Fonte: Autor.

Na tabela 3.2 encontramos os valores dos expoentes críticos para diferentes valores de relação de aspecto κ assim como para diferentes valores do parâmetro de anisotropia p. Nota-se na tabela 3.2 que os valores dos expoentes críticos para um valor fixo de κ são praticamente invariantes ante mudanças do parâmetro de anisotropia.

Tabela 3 – Valores dos expoentes críticos como função da relação de aspecto κ e do parâmetro de anisotropia p.

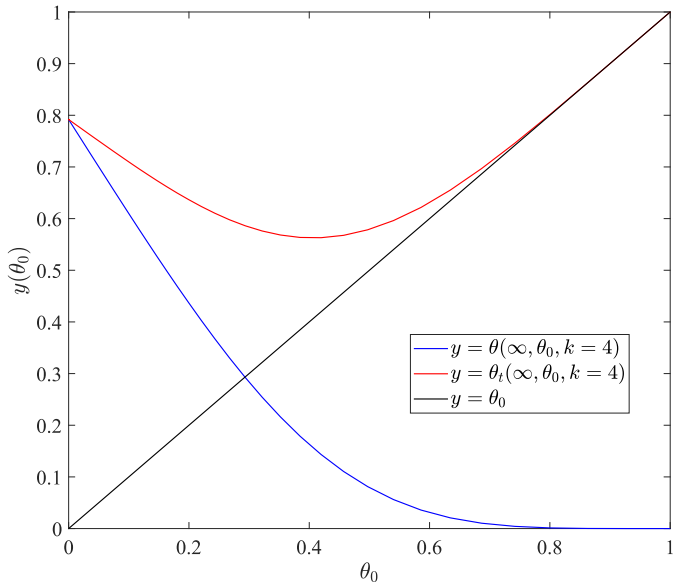
		$p = 0$	$p = 0.1$	$p = 0.3$	$p = 0.5$
$\kappa = 1$	α	0.804			
	β	0.055			
$\kappa = 2$	α	0.880	0.880	0.879	0.879
	β	0.034	0.034	0.035	0.035
$\kappa = 3$	α	0.900	0.900	0.901	0.902
	β	0.030	0.030	0.030	0.030
$\kappa = 4$	α	0.911	0.911	0.912	0.914
	β	0.028	0.028	0.027	0.027

Porém, o expoente α aumenta com o aumento da relação de aspecto e o expoente β decresce. Este resultado nos permite preencher o espaço conceitual deixado no texto da seção 3.3.1, podemos concluir que os expoentes α e β não são universais, agora sabemos que dependem da forma dos objetos adsorvidos.

3.5 CLASSE DE UNIVERSALIDADE NA TRANSIÇÃO DA DENSIDADE DE OCUPAÇÃO

Muitas vezes o problema da adsorção sequencial aleatória em substratos não simplesmente conectados é tratado, não analisando a fração de cobertura parcial, mas levando em conta a fração de cobertura total, isto é, a densidade de ocupação total da rede (equação (23)). Como se observa na Figura 20, a função $\theta_t(\infty, \theta_0, k)$ apresenta um mínimo global para uma densidade específica que caracteriza a transição entre um substrato maioritariamente ocupado por partículas para um substrato maioritariamente coberto por defeitos.

Figura 20 – Comparação entre as curvas de fração de cobertura de saturação parcial $\theta(\infty, \theta_0, k)$ (linha contínua azul) e fração de cobertura de saturação total $\theta_t(\infty, \theta_0, k)$ (linha contínua vermelha). A linha contínua preta representa a diferença entre as duas funções anteriores.



Fonte: Autor.

Um aspecto interessante sobre a função $\theta_t(\infty, \theta_0, k)$, foi levantada por Lee em (Lee, 1996) quando comparava a abscissa dos mínimos em uma e duas dimensões para a adsorção de k-meros. No seu trabalho Lee conclui afirmando que (pp. 38-39): "*The minimum locations of the jamming limits for a given k are at the same values for both one and two dimensions*". Este assunto permaneceu adormecido desde a publicação de Lee. Nós achamos interessante e decidimos pesquisar mais um pouco sobre o tema. Assumimos a tarefa de analisar o comportamento da posição do mínimo como função dos parâmetros de simulação em uma e duas dimensões.

Assumindo a equação (23) para a fração de cobertura total, a abcissa $\tilde{\theta}_0$ do mínimo satisfaz a condição:

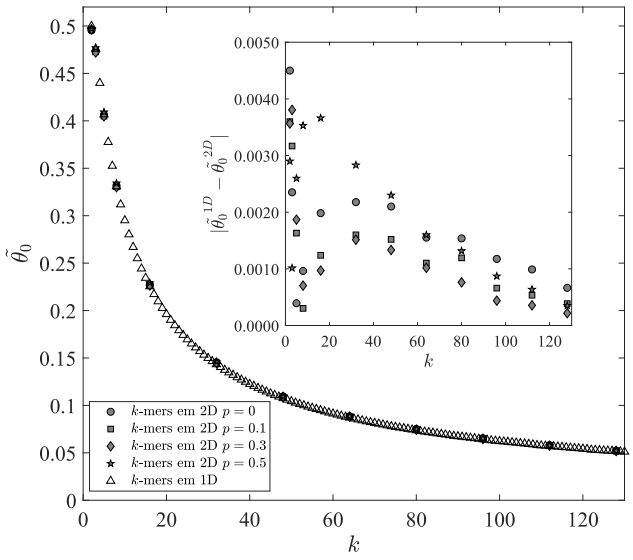
$$\left[k^2(1-\theta_0)^{k-1}F(\theta_0) - k(1-\theta_0)^k \frac{d}{d\theta_0}F(\theta_0)\right]_{\theta_0=\tilde{\theta}_0} = 1, \qquad (27)$$

onde $F(\theta_0) = \int_0^1 dx \, \exp\left[-2\sum_{i=1}^{k-1} \frac{(1-x^i)(1-\theta_0)^i}{i}\right]$. A condição (27) que é avaliada numericamente. Para a estimação do mínimo nas curvas provenientes das simulações

em duas dimensões foi implementado um algoritmo simples que consiste nos seguintes passos: (i) Determinamos o mínimo global da tabela de dados $y_i = \theta_t(\infty, \theta_{0_i}, k)$ para um valor fixo de k. Suponha que o valor encontrado seja $y_j = \theta_t\left(\infty, \theta_{0_j}, k\right)$, é claro que θ_{0_j} não é a abcissa do mínimo real da curva devido ao caráter discreto dos dados. Logo (ii) assumindo que no entorno do mínimo a função θ_t tem um comportamento parabólico, podemos tomar os valores $y_{j-m}, \ldots, y_j, \ldots, y_{j+m}$, com abcissas $\theta_{0_{j-m}}, \ldots, \theta_{0_j}, \ldots, \theta_{0_{j+m}}$ respectivamente e ajustar ao modelo polinomial $y' = ax^2 + bx + c$, onde x assume valores entre $\theta_{0_{j-m}}$ e $\theta_{0_{j+m}}$ com um passo suficientemente pequeno que vai determinar o erro da estimação. O valor de m para nossos dados pode variar entre 3 e 6 e depende de um critério de triagem baseado no erro do ajuste. E finalmente (iii) o mínimo estimado assume a forma $\tilde{\theta}_0 = -\frac{b}{2a}$.

O primeiro resultado interessante foi encontrar que a lei de Lee não só é válida para $p = 0.5$ (único caso estudado no seu trabalho). Como podemos observar na Figura 21, para valores suficientemente grandes de k os resultados de uma e duas dimensões se reduzem a uma linha independentemente do valor do parâmetro de anisotropia p.

Figura 21 – Gráfico das abscissas dos mínimos das curvas de fração de cobertura de saturação total como uma função de k em uma rede unidimensional (Δ) e uma rede quadrada bidimensional para quatro valores do parâmetro de anisotropia $p = 0$ (●), $p = 0.1$ (■), $p = 0.3$ (♦), $p = 0.5$ (★) para $L = 2048$.

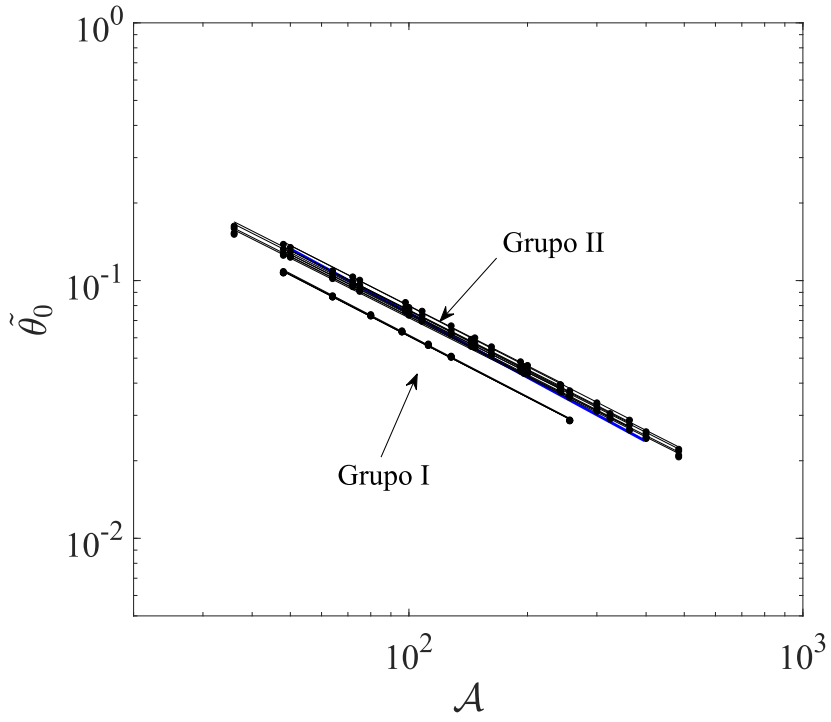


Fonte: Autor.

Outro resultado importante que podemos encontrar na Figura 21 (detalhe), é que não é precisamente para $p = 0.5$ que a diferença entre os casos unidimensional e bidimensional é menor (ou decresce mais rapidamente com o valor de k), senão para $p = 0.3$. A discrepância com os valores do trabalho de Lee são devido a dois fatores. O primeiro é que Lee usa uma rede bem menor do que a nossa, isto é, uma rede de 256×256. O segundo fator é que são usadas condições de contorno periódicas.

Com a continuação da nossa análise, tentamos generalizar a lei de Lee não só para k-meros, mas para partículas com diferentes relações de aspectos. Contudo, a coincidência entre as curvas é um fato unicamente para a adsorção de k-meros em uma e duas dimensões. Mas encontramos outros resultados que permitem construir uma forma mais elegante da lei de Lee. Ao fazermos um gráfico log-log das posições dos mínimos como função da área $\mathcal{A}$ ocupada pela partícula no substrato, encontramos os resultados mostrados na Figura 22.

Figura 22 – Gráfico log-log da dependência funcional localização do mínimo da fração de cobertura de saturação total vs. área ocupada pela partícula no substrato. Linhas contínuas representam o ajuste ao modelo (28).



Fonte: Autor.

Podemos observar na Figura 22 que para valores de $\mathcal{A}$ suficientemente grande, o comportamento da função é linear. Isto nos permite propor o modelo de ajuste:

$$\tilde{\theta}_0 = a\mathcal{A}^{-\frac{1}{\nu_m}}. \qquad (28)$$

Os resultados dos ajustes aparecem como linhas contínuas na Figura 22 e os valores dos parâmetros a e ν_m são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros de ajuste do modelo (28).

	k-meros 1D	k- meros 2D				$k_1 \times k_2$- meros ($\kappa = 2$)			
		$p = 0$	$p = 0.1$	$p = 0.3$	$p = 0.5$	$p = 0$	$p = 0.1$	$p = 0.3$	$p = 0.5$
a	0.827	0.837	0.835	0.849	0.861	0.885	0.901	0.969	1.040
ν_m	1.266	1.267	1.267	1.263	1.262	1.318	1.317	1.303	1.291

	$k_1 \times k_2$- meros ($\kappa = 3$)				$k_1 \times k_2$- meros ($\kappa = 4$)				k^2- meros
	$p = 0$	$p = 0.1$	$p = 0.3$	$p = 0.5$	$p = 0$	$p = 0.1$	$p = 0.3$	$p = 0.5$	
a	0.924	0.963	1.008	1.071	0.904	0.922	0.971	0.995	0.622
ν_m	1.299	1.290	1.286	1.279	1.301	1.300	1.294	1.292	1.443

Vários fatos interessantes podem ser encontrados nesta análise. O primeiro é que as curvas parecem aglomerar-se em dois grupos. O grupo inferior (Grupo I) contém as curvas para a adsorção de k-meros em uma e duas dimensões e o grupo superior (Grupo II) contém as curvas correspondentes a objetos com determinada largura. Porém, talvez o fato mais interessante seja que o expoente ν_m permanece invariante, exceto para partículas quadradas (caso representado com a linha contínua azul na Figura 22). Este resultado generaliza a lei de Lee no que diz respeito à localização dos mínimos das curvas de fração de cobertura total. Agora podemos concluir que a posição dos mínimos nas curvas de adsorção de partículas anisotrópicas em duas dimensões (k-meros e $k_1 \times k_2$-meros, com $k_1 \neq k_2$) e k-meros em uma dimensão pertencem à mesma classe de universalidade, cujo expoente crítico é $\nu_m \approx 1.3$.

3.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo investigamos algumas das propriedades dos modelos ASA (para partículas quadradas, k^2-meros) e ASAR (para partículas com relação de aspecto maior do que a unidade, $k_1 \times k_2$-meros) em um substrato quadrado na presença de defeitos com distribuição espacial aleatória. Na seção 3.1 foi deduzida uma expressão para $\theta(\infty, \theta_0, k)$ para k-meros em uma dimensão. Na seção 3.2 foram obtidas mediante simulação, as curvas de $\theta(\infty, \theta_0, k)$ em um substrato quadrado. Na seção 3.3.1 foram encontrados os expoentes críticos do scaling para uma e duas dimensões, resultando que os expoentes que controlam a componente vertical do colapso seguem a relação $\beta_{2D} = 2\beta_{1D}$. Ainda nesta seção, encontramos evidência empíricas de que as funções de escala em ambos os casos estão relacionadas mediante uma mudança de escala no eixo horizontal. Baseados nos resultados analíticos obtidos no início do capítulo (seção 3.1) para a adsorção de k-meros em uma dimensão e os resultados empíricos obtidos na seção 3.3.1, na seção 3.3.2 propomos pela primeira vez um modelo de ajuste para as curvas $\theta(\infty, \theta_0, k)$ para a adsorção de k^2-meros em duas dimensões. Esta sugestão de ajuste sugere que os casos unidimensional e bidimensional estão conectados pela mudança de escala $\theta_0 \to A\theta_0^{\lambda}$. Na seção 3.4 foi introduzida a relação de aspecto das partículas nas simulações e foi encontrado que o desvio padrão do parâmetro de anisotropia próprio (usando o algoritmo ASAR) decai com L^{-1} independentemente da escolha dos parâmetros de simulação. Na seção 3.4.2 foi feita a análise de colapso de das curvas d $\theta(\infty, \theta_0, k_1, k_2)$ para o caso de partículas anisotrópicas, encontrando no processo que os expoentes críticos não são universais, uma vez que estes dependem da morfologia das partículas. Na seção 3.5 reproduzimos os resultados de trabalhos anteriores (Lee, 1996) que sugerem que o mínimo das curvas $\theta_t(\infty, \theta_0, k)$ coincidem nos casos unidimensional e bidimensional para a adsorção de k-meros. Generalizamos este conceito mostrando que a coincidência para valores grandes de k é independente da escolha do parâmetro de anisotropia. Além disso encontramos uma forma ainda mais geral para esta lei que sugere que para partículas com relação de aspecto diferente à unidade, a abcissa do valor mínimo segue a lei de escala $a_c\mathcal{A}^{-\frac{1}{\nu_m}}$, com $\mathcal{A}$ a área ocupada pela partícula e sendo o expoente crítico $\nu_m \approx 1.3$ universal.

4 DISTRIBUIÇÃO DE DEFEITOS CORRELACIONADOS

No capítulo anterior analisamos o comportamento do modelo ASA em superfícies decoradas com defeitos completamente descorrelacionados. No entanto, em muitas situações realistas, uma superfície mostra propriedades espacialmente correlacionadas (Makse, et al., 1996); (Medina, et al., 1989); (Lauritsen, et al., 1993) e, portanto, a existência de correlações espaciais entre os defeitos deve ser considerada. A introdução das correlações entre os defeitos pressupõe a existência de forças de interação entre eles. Surpreendentemente este é um campo pouco explorado na literatura. Para ser mais preciso, até o momento em que está sendo escrita esta tese, só dois trabalhos na área examinaram tal aspecto. Um deles é o nosso, estudando defeitos organizados numa superfície (Palacios & Gomes, 2020) e um segundo trabalho ainda em processo de revisão (Kundu & Mandal, 2021), onde o foco é a adsorção em superfícies com defeitos correlacionados por lei de potências. Neste capítulo fazemos um grande aporte na área, já que vamos propor uma nova forma para o estudo do modelo ASA em substratos unidimensionais com defeitos apresentando algum tipo de correlação. O modelo é testado em três situações que a nosso entender, resultam interessantes para compreender a sua funcionalidade. Estes exemplos são: A distribuição aleatória (seção 4.2), usada aqui para testar a aplicabilidade do modelo em um caso amplamente conhecido e abordado neste trabalho (capítulo 3). Distribuição uniforme de η-limitados (seção 4.3), de grande importância devido a sua similitude com a distribuição de partículas em um cristal. Finalmente, na seção 4.4 mostramos o uso do método para defeitos correlacionados por lei de potências, sistema físico recorrente na natureza.

4.1 PROBLEMA ASA COM DEFEITOS CORRELACIONADOS

O principal problema ao abordar este tipo de assunto com os métodos tradicionais, é que tanto a adsorção dos defeitos como a adsorção das partículas, fazem parte de um mesmo marco teórico (seção 3.1), onde a adsorção é tratada como um processo de Poisson (todos os sítios do substrato são equiprováveis para a adsorção). Logo, um método que tente resolver o problema da adsorção em presença de defeitos correlacionados, tem que necessariamente ser capaz de enxergar a adsorção dos defeitos como um processo separado à adsorção das partículas (k-

meros, k^2-meros etc.). A seguir, desenvolvemos a ideia principal do nosso modelo para a adsorção sequencial aleatória em presença de defeitos correlacionados.

Em uma dimensão, a presença de defeitos pode ser entendida como uma fragmentação do substrato. Isto é, entre dois defeitos consecutivos é criado um espaço vazio (segmento) onde a adsorção é feita de maneira independente aos outros segmentos criados pela fragmentação. Assim sendo, para uma descrição geral do problema, precisamos de duas coisas, a saber: (i) conhecer a dinâmica de adsorção em um fragmento de tamanho L finito e livre de defeitos e (ii) a distribuição dos tamanhos dos segmentos em função da densidade de defeitos e, eventualmente, algum parâmetro que controla o tipo e a "intensidade" da correlação entre os defeitos.

4.1.1 Solução da abordagem recursiva

A abordagem recursiva, introduzida na seção 2.2, é uma metodologia promissora para resolver o problema (i) descrito na seção anterior, já que nos permite conhecer o número médio $f(L,k)$ de k-meros que podem ser adsorvidos num substrato unidimensional de L sítios,

$$f(L,k) = 1 + \frac{2}{L-k+1}\sum_{i=0}^{L-k} f(i,k). \tag{29}$$

Com a condição inicial $f(0 \leq L \leq k-1, k) = 0$, podemos resolver de forma recursiva a equação (29). Assim sendo, não é difícil comprovar que para o próximo intervalo de L, se cumpre que, $f(k \leq L \leq 2k-1, k) = 1$. Para o intervalo $2k \leq L \leq 3k-1$ temos que:

$$\begin{aligned} f(\,2k \leq N \leq 3k-1, k) &= 1 + \frac{2}{N-k+1}\left[\sum_{N_1=0}^{k-1} \underbrace{f(N_1)}_{=0} + \sum_{N_1=k}^{N-k=[k,2k-1]} \underbrace{f(N_1)}_{=1}\right] = \\ &= \frac{3N-5k+3}{N-k+1}. \end{aligned} \tag{30}$$

O mesmo procedimento pode ser aplicado para o intervalo $3k \leq N \leq 4k-1$, resultando em,

$$f(3k \leq N \leq 4k-1, k) = 1 + \frac{2}{N-k+1}\left[\sum_{N_1=0}^{k-1} \underbrace{f(N_1)}_{=0} + \sum_{N_1=k}^{2k-1} \underbrace{f(N_1)}_{=1} + \sum_{N_1=2k}^{N-k=[2k,3k-1]} \underbrace{f(N_1)}_{=\frac{3N-5k+3}{N-k+1}}\right]$$
$$= \frac{7N-17k+4k\psi(k+1)-4k\psi(N-2k+2)+7}{N-k+1}, \tag{31}$$

onde $\psi(.)$ é a função polygamma ou como também é conhecida, função digamma, definida como a derivada logarítmica da função Gamma, $\frac{d}{dx}[\log\Gamma(x)]$. A integração analítica que surge na forma iterada da equação (29) , injeta um número crescente de termos, tornando uma forma funcional fechada para $f(L,k)$ bastante impraticável. No entanto, a equação (29) pode ser propagada numericamente a partir da sua forma em diferenças para obter a solução de $f(L,k)$ para um L arbitrário. Para isto fazemos em (29) a propagação $f(L,k) \rightarrow f(L+1,k)$:

$$f(L+1,k) = 1 + \frac{2}{L-k+2}\sum_{i=0}^{L-k+1} f(i,k)$$
$$= 1 + \frac{2}{L-k+2}\left[\sum_{i=0}^{L-k} f(i,k) + f(L-k+1,k)\right]. \tag{32}$$

De (29) sabemos que

$$[f(L,k)-1]\frac{L-k+1}{2} = \sum_{i=0}^{L-k} f(i,k). \tag{33}$$

Finalmente substituindo (33) em (32) obtemos,

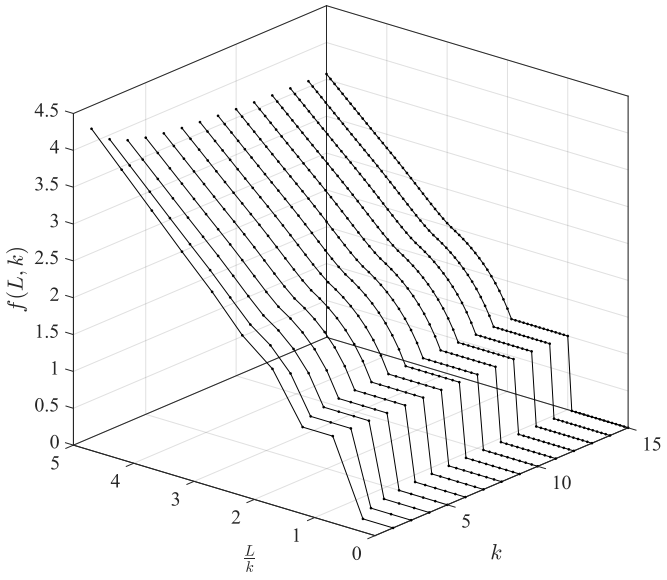
$$f(L+1,k) = \frac{1}{L-k+2}[1 + (L-k+1)f(L,k) + 2f(L-k+1,k)]. \qquad (34)$$

A equação (34) é a representação em diferenças da equação (29) e tem a vantagem de ser facilmente manipulável numericamente. Como podemos observar pela sua definição, a função f, é contínua por seções de comprimento k. No limite assintótico, sabemos que

$$f(L,k) \sim \theta \frac{L}{k}, \qquad (35)$$

o que pode ser comprovado em (34) para $L \gg k$ e é consistente com os resultados obtidos por Rényi (Rényi, 1958). θ é a fração de cobertura, diferente para cada valor de k. Na Figura 23 observamos em um gráfico 3D a dependência funcional $f(L,k)$, onde o eixo $\hat{L}$ foi multiplicado pelo fator $\frac{1}{k}$ para ter uma melhor percepção das regiões de continuidade da função f. Na Figura 23, pode ser novamente comprovado o comportamento assintótico linear para $L \gg k$.

Figura 23 – Gráfico da função $f(L,k)$.



Fonte: Autor.

4.1.2 Modelo proposto

Levando em conta a ideia de fragmentação discutida na seção 4.1, faltaria só conhecer como estão distribuídos os tamanhos dos segmentos criados pela presença dos defeitos no substrato. Mas isto é um problema próprio de cada distribuição espacial de defeitos, logo, a aplicabilidade ou não do método proposto a seguir, depende da habilidade para encontrar a dita função de distribuição a partir da distribuição espacial dos defeitos. Assim sendo, o número médio de k-meros que podem ser depositados num substrato de L sítios inicialmente ocupados por uma densidade θ_0 de defeitos será: o número médio de k-meros que eventualmente podem ser depositados em um segmento com η sítios, vezes o número de segmentos de tipo η:

$$f(L,k) = \sum_{\eta} n_\eta f(\eta,k) + B, \tag{36}$$

onde n_η é o número de segmentos que tem η sítios no seu interior com um defeito no início do segmento e outro no final. Para maior simplicidade, de agora em diante estes segmentos serão chamados de η-limitados. Argumentos (por enquanto intuitivos) podem ser usados para afirmar que n_η é uma função da densidade inicial de defeitos, θ_0, e de eventuais parâmetros que controlem a distribuição espacial dos defeitos. A soma em (36) percorre todos os possíveis valores de η compreendidos entre 0 e $L(1-\theta_0)$. O termo *B* representa a contribuição dos fragmentos inicial (entre o primeiro sítio do substrato e o primeiro defeito) e final (entre o último defeito e o último sítio do substrato), que por não serem η-limitados, não são contados por n_η.

A realidade estocástica da maioria dos problemas físicos não permite definir de forma determinista uma função distância dentre dois defeitos consecutivos, e consequentemente uma forma determinista para n_η. No entanto, podemos definir a probabilidade P_η de η-limitados. Logo podemos reescrever (36) como:

$$f(L,k) = \mathcal{N} \sum_{\eta} P_\eta f(\eta,k) + B, \tag{37}$$

onde $\mathcal{N}$ representa o número total de segmentos. Veja que (37) é uma expressão mais geral que (24) que só é válida para uma distribuição aleatória de defeitos. A expressão (37) permite-nos enxergar o processo de deposição de defeitos, como um mecanismo independente à deposição das k-meros. A impossibilidade de uma descrição do problema ASA com defeitos correlacionados, usando uma metodologia baseada em equações mestras (seção 2.1), deve-se ao fato de que qualquer processo estocástico usado para colocar os defeitos no substrato, considerando uma correlação entre eles, é necessariamente um processo não markoviano. O restante do capítulo será dedicado a mostrar a validade do modelo (37).

4.2 DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA DE DEFEITOS (DEFEITOS DESCORRELACIONADOS)

Neste primeiro exemplo de aplicação do modelo proposto, nosso objetivo é comprovar a aplicação do modelo (37) para um caso conhecido (ver capítulo 3). Pictoricamente, a probabilidade de encontrar um η-limitados é definida por:

$$P_\eta = \mathcal{P}\left\{\bullet \underbrace{\circ\circ \ldots \circ}_{\eta} \bullet\right\}$$

Veja que em termos de processos estocásticos, P_η representa a distribuição de *tempos de espera* do processo. Para o caso específico de uma distribuição aleatória de defeitos, o cálculo de P_η é trivial. A colocação dos defeitos de forma aleatória no substrato, pode ser entendida como um processo de Bernoulli, no qual se define p como a probabilidade de acerto (existência de defeito) e $q = 1 - p$ a probabilidade de desacerto (existência de sítio desocupado). Logo a probabilidade P_η se define como a multiplicação das probabilidades dos eventos (os eventos numa cadeia de Bernoulli são independentes):

$$P_\eta = p \underbrace{q \ldots q}_{\eta} p = p^2(1-p)^\eta. \tag{38}$$

Logo, P_η pode ser entendida como a probabilidade de η-limitados em um substrato com uma densidade de defeitos igual a θ_0, permitindo automaticamente identificar que $p = \theta_0$. Veja que (37) impõe que P_η esteja normalizada marginalmente em η, sendo $\frac{1}{\theta_0}$ o fator de normalização. Por outro lado, aqui estamos levando em conta o fato de que a adsorção só pode acontecer nos fragmentos criados pelos defeitos, logo o primeiro fragmento (entre o início do substrato e o primeiro defeito) e o último fragmento (entre o último defeito e o último sítio do substrato) não estão sendo considerados. São precisamente estes termos que assumem o papel predominante quando a densidade de defeitos vai para zero. É o termo B o encarregado de contabilizar a adsorção nestes fragmentos. É claro que nosso modelo deve ser válido também para o caso em que não existem defeitos e, portanto, não há fragmentação do substrato. Logo sabemos que em (37), $B \to f(L)$ quando $\theta_0 \to 0$. Para L suficientemente grande podemos desprezar este efeito de contorno considerando valores de θ_0 convenientemente grandes, logo a equação (37) se transforma em:

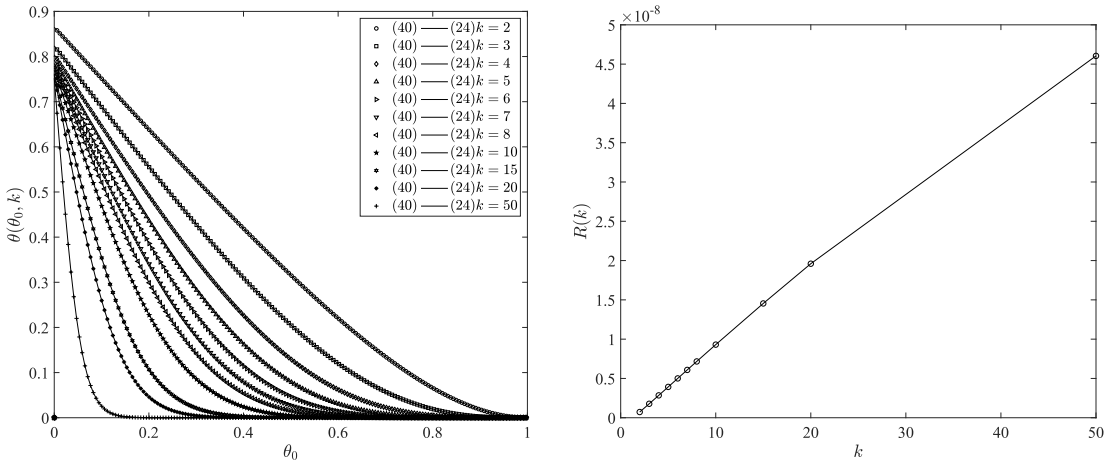
$$f(L,k) = L\theta_0^2 \sum_{\eta=0}^{L(1-\theta_0)} (1-\theta_0)^\eta f(\eta,k). \tag{39}$$

Aqui foi usado que $\mathcal{N} = L\theta_0$ é o número total de η-limitados. Consequentemente, a fração de cobertura é:

$$\theta(\theta_0) = k\theta_0^2 \sum_{\eta=0}^{L(1-\theta_0)} (1-\theta_0)^\eta f(\eta). \tag{40}$$

Para comprovar a validez do modelo (40), na Figura 24 mostramos uma comparação entre os gráficos das equações (40) e (24) (ver capítulo 3), sendo esta última, o modelo padrão para o tratamento do problema ASA com defeitos aleatórios.

Figura 24 – (a) Comparação dos gráficos das equações (40) (símbolos) e (24) (linha contínua) para diversos valores de k. (b) Norma dos resíduos entre os modelos (40) e (24) para $L = 4 \times 10^3$.



(a) (b)

Fonte: Autor.

Como podemos apreciar, os modelos (40) e (24) coincidem quase perfeitamente. Para ser mais rigorosos, comprovamos que a norma dos resíduos para cada valor de k, isto é:

$$R(k) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\theta_{(40)}\left(\theta_{0_i}, k\right) - \theta_{(24)}\left(\theta_{0_i}, k\right)\right|, \qquad (41)$$

estabiliza-se com valores da ordem de 10^{-8} para de k entre 2 e 50 e $L = 4 \times 10^3$, ver Figura 24 (b). Os valores de θ_{0_i} que participam em (41) estão no intervalo fechado [0.0001,1], evitando a inconsistência de (40) para $\theta_0 = 0$. Aqui dizemos que "estabiliza-se", já que $R(k)$ depende também do tamanho do substrato devido a que o modelo (40) considera por hipótese substratos finitos, logo para $L > 4 \times 10^3$ o aspecto da curva da Figura 24 (b) não muda significativamente. É claro que esta diferença vai para zero com o aumento de L.

Se bem nosso modelo não acrescenta vantagem considerável nem prediz novos fenômenos, no caso específico da distribuição aleatória de defeitos, com certeza a estrutura matemática é muito mais simples e intuitiva que a abordagem dinâmica em termos de equações mestras. Considere que no modelo (40), estão presentes os

efeitos de tamanho finito. Isto poderia ser considerado uma desvantagem com respeito a análise do ponto de vista cinético da adsorção, equação (24). No entanto devemos lembrar que esta última descreve apenas sistemas infinitamente grandes, enquanto que os sistemas reais são finitos.

4.3 DISTRIBUIÇÃO UNIFORME DE η-LIMITADOS

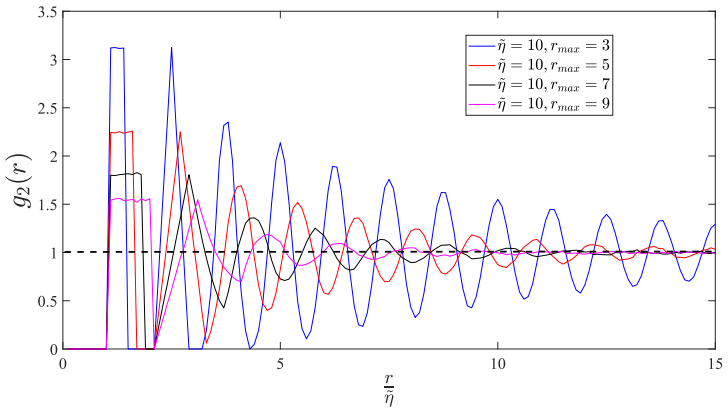
Suponha que podemos controlar a distribuição de “tempos de espera” no processo estocástico que define a posição dos defeitos no substrato. Isto implicaria, que controlamos também a distribuição de η-limitados. O caso mais simples seria o de uma distribuição uniforme. Para isto definimos a posição dos defeitos seguindo a lei:

$$x_{i+1} \equiv x_i + \tilde{\eta} + 1 + r, \quad x_0 \equiv 1, \;\; x_i \leq L \tag{42}$$

onde $\tilde{\eta} + 1$ seria uma distância mínima entre dois defeitos consecutivos, r é uma variável aleatória distribuída uniformemente no intervalo fechado $[0, r_{max}]$, que introduz uma componente estocástica no problema e L é o número total de sítios do substrato.

O modelo (42) para a distribuição espacial dos defeitos, aparentemente simples, pode ser entendido como uma aproximação da distribuição de partículas em um cristal. Isto pode ser comprovado ao calcular a função de auto correlação, mostrada na Figura 25. A função de auto correlação ou função de correlação de pares (FCP) reflete correlações espaciais no sistema, no nível de dois pontos (Monthus & Hilhorst, 1991); (Bonnier, et al., 1994); (Cieśla & Kabula, 2018); (Memet, et al., 2019). Em outras palavras, a FCP quantifica como os pares de partículas estão correlacionados no espaço. Dada uma distribuição de pontos, a FCP pode ser facilmente obtida calculando e categorizando as distâncias de separação entre todos os pares de pontos, e seu valor em r está relacionado à probabilidade de encontrar um ponto a uma distância entre r e $r + dr$ até um ponto de referência no sistema.

Figura 25 – FCP para a distribuição de defeitos dada por (42), com diferentes valores de r_{max}.



Fonte: Autor.

Na Figura 25, mostra-se o gráfico da FCP de partículas distribuídas segundo (42). Como esperado, a função é zero para $r < \tilde{\eta}$. A seguir, $g_2(r)$ tem um valor constante, diferente de um, de largura horizontal $\frac{r_{max}}{\tilde{\eta}}$, justificado pelo caráter uniforme da distribuição de η-limitados. Finalmente para valores grandes de r, $g_2(r)$ oscila ao redor da unidade, comportamento característico de sistemas cristalinos (Jaiswal, et al., 2014).

Com a definição (42) estamos impondo que o número de sítios vazios entre dois defeitos consecutivos é também uma variável aleatória distribuída uniformemente no intervalo fechado $[\tilde{\eta},\ \tilde{\eta} + r_{max}]$. Logo, a média do número total de segmentos será $\frac{L-1}{\langle\eta\rangle+1}$, sendo

$$\langle\eta\rangle = \frac{1}{r_{max}+1}\sum_{i=0}^{r_{max}}(\tilde{\eta}+i) = \frac{2\tilde{\eta}+r_{max}}{2} \tag{43}$$

o valor médio de η que, como foi mencionado acima, tem distribuição uniforme. Não é difícil perceber então, que neste caso podemos reescrever (37) como sendo:

$$f(L,k) = \sum_{i=0}^{r_{max}} \underbrace{\frac{1}{r_{max}+1}\frac{L-1}{\langle\eta\rangle+1}}_{\substack{no.\ médio\ de \\ seg.\ de\ tipo \\ \tilde{\eta}+i}} f(\tilde{\eta}+i,k) \cong \frac{L}{(r_{max}+1)\left(\tilde{\eta}+1+\frac{r_{max}}{2}\right)}\sum_{i=0}^{r_{max}} f(\tilde{\eta}+i,k). \tag{44}$$

É claro que pelo caráter estocástico de (42), a densidade de defeitos colocados no substrato é uma variável aleatória com média dada por:

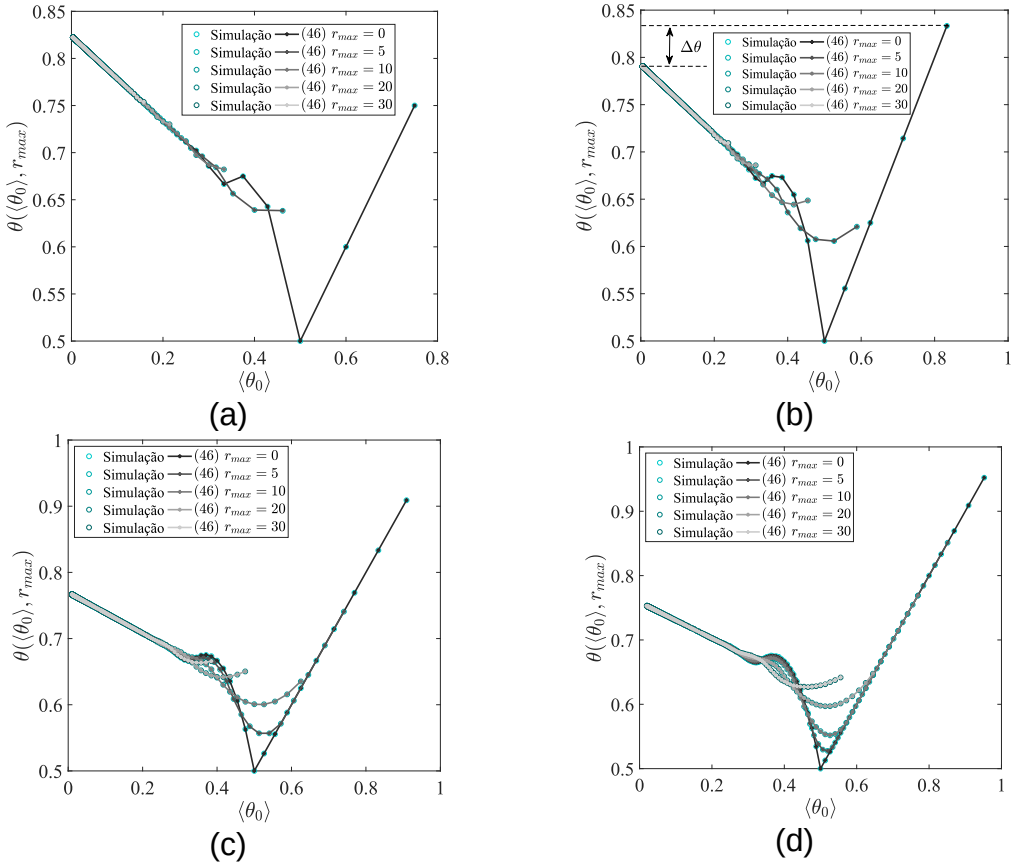
$$\langle\theta_0\rangle = \frac{1}{L}\left(\frac{L-1}{\langle\eta\rangle+1}+1\right) \overset{L\to\infty}{\approx} \frac{1}{\langle\eta\rangle+1} = \frac{1}{\tilde{\eta}+1+\frac{r_{max}}{2}}. \tag{45}$$

Finalmente, juntando (44) e (45) a fração de empacotamento se calcula como:

$$\theta(\langle\theta_0\rangle, r_{max}, k) = \frac{k}{(r_{max}+1)} \frac{1}{\left(\tilde{\eta}+1+\frac{r_{max}}{2}\right)} \sum_{i=0}^{r_{max}} f(\tilde{\eta}+i,k). \tag{46}$$

Com o intuito de comprovar a validade de (46), simulações foram feitas.

Figura 26 – Comparação entre a simulação e a equação (46). (a) $k = 3$, (b) $k = 5$, (c) $k = 10$, (d) $k = 20$. Para $k \geq 5$, o valor de cobertura para a densidade de defeitos máxima é maior que a cobertura do sistema livre ($\langle\theta_0\rangle \to 0$), essa diferença é $\Delta\theta$ mostrada em (b).



Fonte: Autor.

Estas simulações partem da premissa de que em cada réplica do experimento numérico, as posições dos defeitos são dadas por (42), em seguida, o algoritmo descrito na seção 2.3.1 é aplicado. Na Figura 26 mostramos uma comparação do modelo (46) com os resultados da simulação. Os resultados da influência da distribuição de defeitos (42) sobre a fração de cobertura, Figura 26, caracterizam-se por vários fatos interessantes. As curvas não são estritamente monótonas decrescentes em todo o domínio. O comportamento linear justifica-se pelo fato de que para $\langle\theta_0\rangle$ pequeno, ou $\tilde{\eta}$ grande, a função $f(\tilde{\eta})$ é assintóticamente linear (equação (35)). Fenomenologicamente falando a justificativa é a mesma que para o caso aleatório (seção 3.1), isto é, os defeitos estão suficientemente separados para densidades baixas. Um comportamento não linear aparece logo depois da região linear, exibindo uma tendência decrescente o que reflete novamente o caráter não linear da função $f(\tilde{\eta})$ para $\tilde{\eta}$ pequeno. Contra intuitivamente, para valores grandes de $\langle\theta_0\rangle$ ($\tilde{\eta}$ pequeno) a fração de cobertura apresenta um crescimento considerável, coincidindo com a região onde $f(.)$ tem um valor constante.

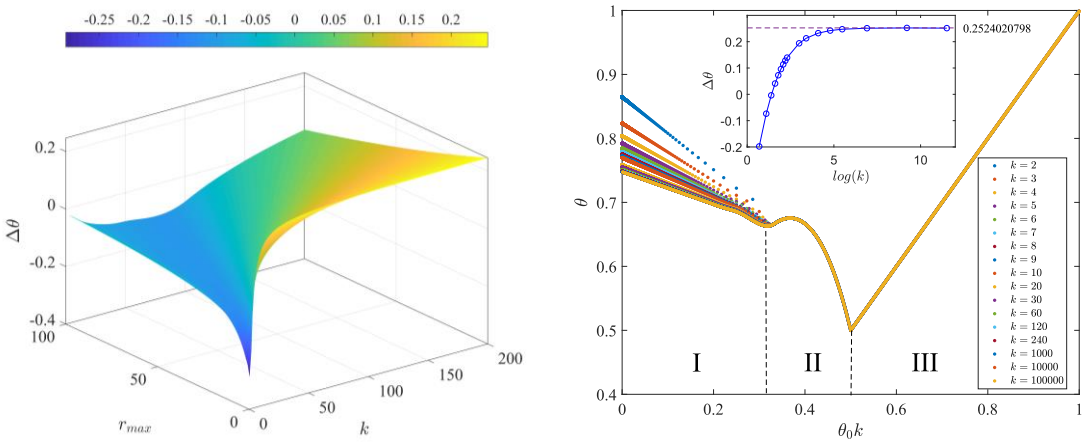
4.3.1 Eficiência na cobertura

Outro fato importante a se notar na Figura 26 é que, com a diminuição de r_{max} e o aumento de k, é observado que o valor de cobertura para a densidade de defeitos máxima é maior que a cobertura do sistema livre ($\langle\theta_0\rangle \to 0$), essa diferença é $\Delta\theta$ (ver Figura 26 (b)), e será analisada a seguir. Segundo nossa definição, usando (46), $\Delta\theta$ se calcula como sendo:

$$\Delta\theta(k, r_{max}) = \frac{k}{(r_{max}+1)\left(k+1+\frac{r_{max}}{2}\right)} \sum_{i=0}^{r_{max}} f(k+i,k) - \frac{k}{L} f(L,k) \qquad (47)$$

A Figura 27 (a) mostra a superfície $\Delta\theta(k, r_{max})$, onde pode ser notado que, embora esse efeito seja moderado ou negativo para k pequeno, ele se torna cada vez mais apreciável para $k \geq 5$.

Figura 27 – Eficiência na cobertura. (a) Gráfico da eq. (47) e (b) Gráfico da eq. (47) para o caso específico $r_{max} = 0$.



(a) (b)

Fonte: Autor.

Esse resultado sugere que para esses sistemas fora do limite termodinâmico, podemos ajustar a eficiência na fração de cobertura controlando o tamanho das partículas adsorvidas. A Figura 27 (b) mostra o caso $r_{max} = 0$ implicando que (47) se transforma em:

$$\Delta\theta(k) = \frac{k}{k+1} - \frac{k}{L} f(L) \to 1 - \theta_r \approx 1 - 0.7475979202 = 0.2524020798, \qquad (48)$$

onde θ_r é a constante de Rényi. O fator k (nos gráficos da Figura 26 e na Figura 27 (b)) multiplicando à densidade de defeitos no eixo horizontal, é usado para fazer colapsar os mínimos globais das curvas $\theta(\langle\theta_0\rangle, r_{max} = 0, k)$ em uma abcissa comum. Neste caso, todos os pares de defeitos consecutivos estão separados da mesma distância (o comprimento da partícula). Temos consciência de que o estado $r_{max} = 0$ (caso determinista e com eficiência maior para todo k) é, em termos experimentais, praticamente impossível de se obter. Sabemos que com microscopia de força atômica, a colocação de partículas individuais em posições especificas é possível desde 1989 (Eigler & Schweizer, 1990), mas em determinados contextos poderia resultar em uma técnica relativamente cara. Se enxergamos este processo do ponto de vista de eficiência na deposição dos k-meros (processo completamente aleatório) teríamos que fazer a seguinte pergunta: o que seria mais eficiente, experimentalmente falando,

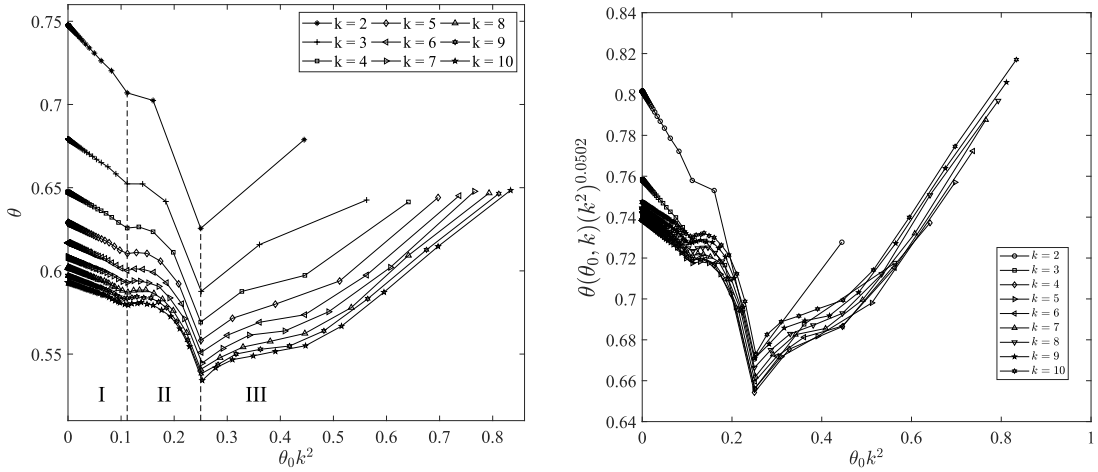
depositar os defeitos de forma ordenada ($r_{max} = 0$) ou simplesmente ordenar os k-meros? No entanto, na Figura 27 (a) podemos observar que ainda tendo uma componente estocástica apreciável na colocação dos defeitos ($r_{max} \neq 0$) se observam valores positivos de $\Delta\theta$.

4.3.2 ASA em duas dimensões com distribuição ordenada de defeitos. Adsorção de k^2-meros

Em duas dimensões nos restringimos à aplicação do caso determinista do modelo (42). Nosso objetivo é preencher parcialmente o substrato com defeitos formando uma sub-rede quadrada de acima do substrato (ver Figura 3(b) de (Palacios & Gomes, 2020)). Em termos computacionais, as coordenadas dos defeitos podem ser obtidas da matriz X_d, definida como uma matriz quadrada cujas colunas são cópias do vetor $\mathbb{V} = [1{:}\,\eta - 1{:}\,L] \in \mathbb{N}$, onde η representa o número de sítios entre dois defeitos consecutivos nas duas direções $\hat{\boldsymbol{x}}$ e $\hat{\boldsymbol{y}}$. É claro que $\eta - 1 \geq k + 1$, sendo que para $\eta - 1 < k + 1$ o substrato não admite adsorção. Finalmente as coordenadas do defeito *i* são $x_i = X_d^{mn}$ e $y_i = X_d^{nm}$, com $n, m = 1, \dots, \sqrt{N_d}$, e $N_d = \left(\left\lfloor \frac{L-1}{\eta+1} \right\rfloor + 1\right)^2$ é o número total de defeitos na rede. É importante notar que devido ao efeito de redondeio, dois ou mais valores de η podem corresponder ao mesmo valor de N_d, por exemplo, para $L = 100$ os valores $\eta = 13$ e $\eta = 14$ reproduzem o mesmo valor de $N_d = 64$, em tais casos assumimos a distribuição de defeitos com menor valor de η.

Na Figura 28 podemos observar o surgimento de vários comportamentos novos, quando comparamos com o caso unidimensional mostrado na Figura 27 (b). É mantido o comportamento linear para densidades baixas (região I). O caráter não monótono e não linear, para densidades intermediarias, é conservado na região II. No entanto, na região III aparecem vários fenômenos novos. O mais evidente é que se comparamos com a Figura 27 (b) a região III no caso bidimensional (Figura 28) não é linear. Podemos garantir que as flutuações que aparecem no caso bidimensional (Figura 28 (a), região III) não são produto de falta de réplicas no experimento numérico, estas são consequência de novos processos na dinâmica de adsorção.

Figura 28 – (a) Fração de cobertura vs. densidade de defeitos distribuídos de forma ordenada (generalização bidimensional do modelo (42)) para a adsorção de k^2-meros em um substrato bidimensional com $L = 2048$. (b) Colapso das curvas em (a).



(a) (b)

Fonte: Autor.

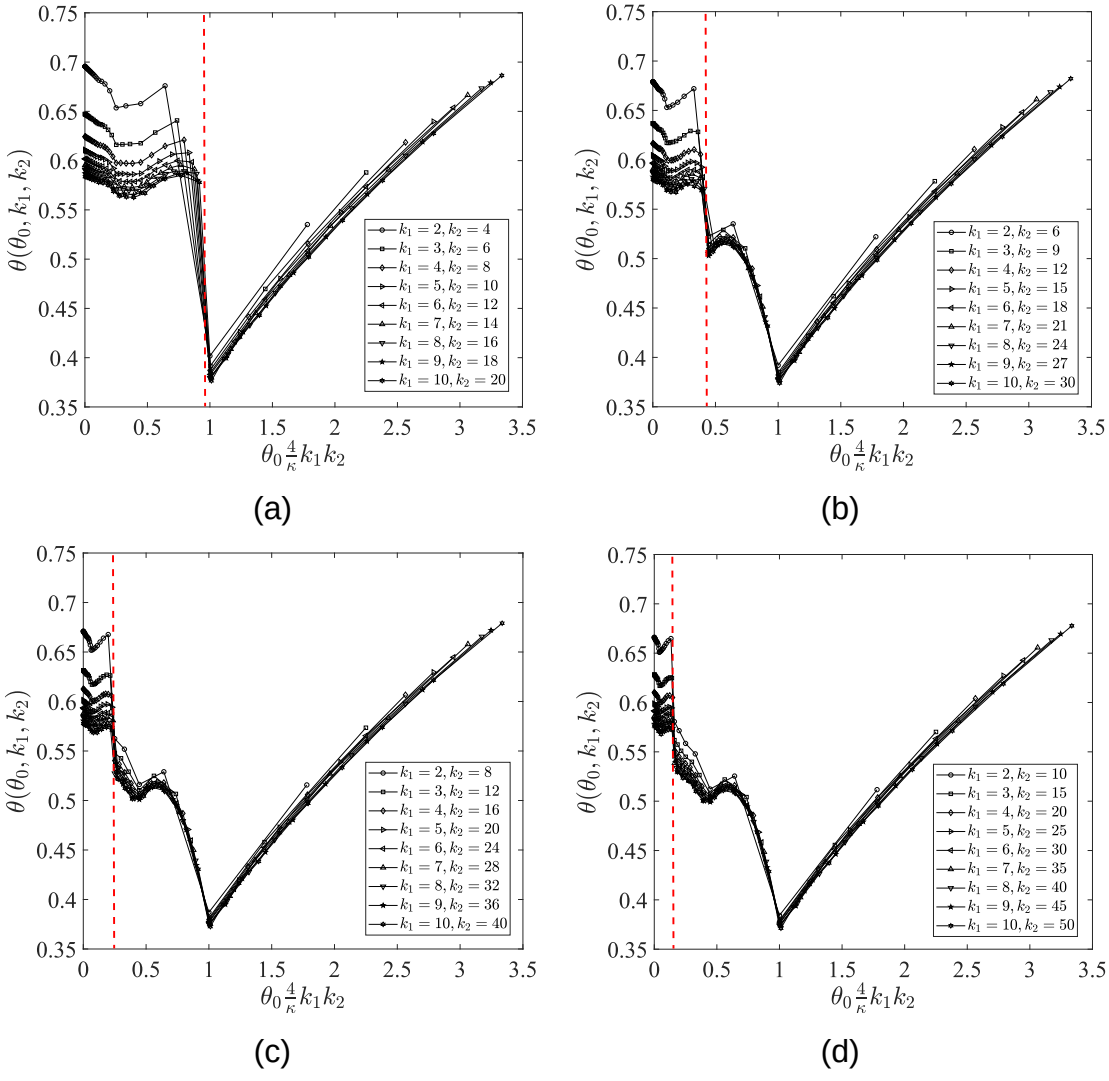
O segundo fenômeno novo que podemos observar no caso bidimensional (Figura 28 (a)) é que o colapso natural das regiões II e III que se observa no caso unidimensional (Figura 27 (b)), agora desaparece, anunciando a presença de uma estrutura crítica diferente. Finalmente, pode-se apreciar na Figura 28, que exceto para o caso $k = 2$, o valor de θ para o valor máximo permitido da densidade de defeitos em cada caso é constante e aproximadamente igual a 0.649, contrariamente ao caso unidimensional, no qual este valor tende a 1 com o aumento de k (ver equação (47)).

Um colapso razoável dos dados da Figura 28 (a) é mostrado na Figura 28 (b) com $\theta \to \theta\,(k^2)^{\,0{,}0502 \pm\, 0{,}0001}$ usando o método de colapso automático de dados descrito na seção 2.4. Aqui o método foi usado apenas para buscar o expoente crítico β fixando o expoente crítico $\alpha = 2$ de forma que todas as descontinuidades da função colapsem na mesma abscissa. Não avançamos nenhuma hipótese sobre o significado do valor do expoente crítico α, neste trabalho nos restringimos apenas a relatar o valor. Uma análise detalhada sobre a generalização do modelo (42) para o caso bidimensional pode ser encontrada no nosso artigo (Palacios & Gomes, 2020).

4.3.3 ASAR em duas dimensões com distribuição ordenada de defeitos. Adsorção de $k_1 \times k_2$-meros

Analisemos agora o caso da adsorção de partículas retangulares ($k_1 \times k_2$-meros) com o substrato inicialmente ocupado por defeitos ordenados, seguindo as mesmas regras que na seção anterior. Na Figura 29 podemos observar as curvas $\theta(\theta_0, k_1, k_2)$ para distintos valores de κ. Seguimos a mesma lógica usada em (Palacios & Gomes, 2020) para fazer colapsar todos os mínimos globais das curvas para uma mesma abscissa, daí o fator multiplicativo $\frac{4}{\kappa} k_1 k_2$ no eixo horizontal.

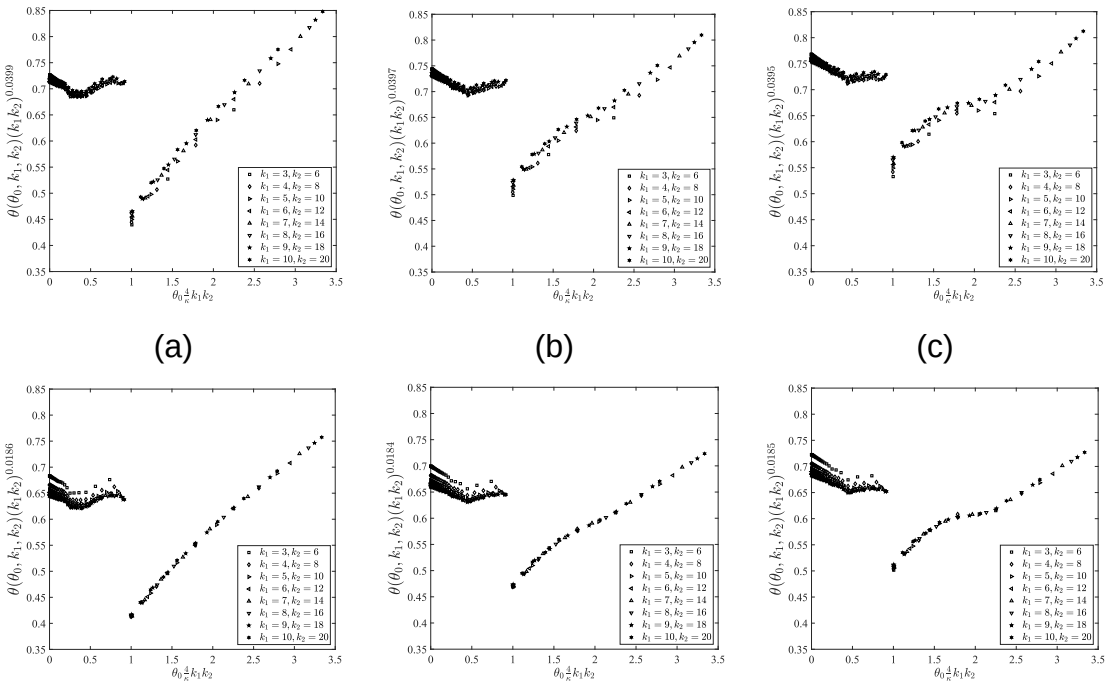
Figura 29 – Fração de cobertura vs. densidade de defeitos distribuídos de forma ordenada (generalização bidimensional do modelo (4.14)) para a adsorção de $k_1 \times k_2$-meros em um substrato bidimensional com $L = 2048$. A linha tracejada vermelha localiza a abscissa do salto em cada caso.



Fonte: Autor.

Podemos observar vários resultados interessantes que aparecem como fenômenos novos nas curvas $\theta(\theta_0, k_1, k_2)$, quando comparado com o caso de partículas quadradas (k^2-meros, Figura 28). Basicamente o formato das curvas é o mesmo, porém, o surgimento de um salto (descontinuidade) atípica chama a atenção. Este salto muda de posição com o aumento de κ, localizando-se em $\theta_0 \frac{4}{\kappa} k_1 k_2 = \theta_0' = 1$, para $\kappa = 2$ (Figura 29 (a)); em $\theta_0' = \frac{1}{2}$, para $\kappa = 3$ (Figura 29 (b)) ; em $\theta_0' = \frac{1}{4}$, para $\kappa = 4$ (Figura 29 (c)) e em $\theta_0' = \frac{1}{8}$, para $\kappa = 5$ (Figura 29 (d)). Este efeito novo faz com que o colapso das curvas tenha que ser feito por regiões, isto é, existe um expoente crítico caracterizando a região anterior ao salto e outro expoente caracterizando a região posterior. Na Figura 30 mostramos o colapso das curvas $\theta(\theta_0, k_1, k_2)$ para o caso específico $\kappa = 2$ e três valores diferentes do parâmetro de anisotropia.

Figura 30 – Colapso da região pré-salto das curvas $\theta(\theta_0, k_1, k_2)$ para $\kappa = 2$. (a) $p = 0$, (b) $p = 0.3$, (c) $p = 0.5$. Colapso da região pós-salto das curvas $\theta(\theta_0, k_1, k_2)$ para $\kappa = 2$, (d) $p = 0$, (e) $p = 0.3$, (f) $p = 0.5$. Os expoentes críticos se encontram no rótulo do eixo vertical.



Fonte: Autor.

Surpreendentemente, os expoentes críticos (ver o rótulo do eixo vertical na Figura 30) são praticamente os mesmos para cada região, independentemente do valor do parâmetro de anisotropia. Foi mostrado também que este resultado sem análogo conhecido é mantido, independentemente do valor de κ, o que pode ser comprovado na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores do expoente crítico β para distintos valores de κ nas regiões pré e pós salto.

	p	$\kappa = 2$	$\kappa = 3$	$\kappa = 4$	$\kappa = 5$
pré-salto	0	0.0399	0.0400	0.0399	0.0398
	0.3	0.0397	0.0398	0.0398	0.0397
	0.5	0.0395	0.0399	0.0398	0.0398
pós-salto	0	0.0186	0.0185	0.0188	0.0188
	0.3	0.0184	0.0186	0.0188	0.0188
	0.5	0.0186	0.0186	0.0187	0.0188

4.4 DEFEITOS CORRELACIONADOS POR LEIS DE POTÊNCIAS

Sistemas físicos exibindo correlação de lei de potência são muito comuns na natureza. As tentativas de estudar e caracterizar tais sistemas são frequentemente baseadas em (i) métodos de minimização de energia e (ii) métodos numéricos para gerar ruído correlacionado. Um dos métodos mais usados do tipo (ii) para gerar uma sequência de números aleatórios correlacionados com correlações de lei de potência, é o Método de Filtragem de Fourier (MFF) (Makse, et al., 1996); (Prakash, et al., 1992). Consiste em filtrar os componentes de Fourier de uma sequência não correlacionada de números aleatórios com um filtro de potência adequado para introduzir correlações na sequência inicial. A sequência correlaciona é obtida então com a transformada inversa de Fourier do espectro modulado.

Considere a sequência estacionária $\{u(x)\}$ de números aleatórios descorrelacionados, isto é, a FCP é $g_{\{u(x)\}} = \langle u(x)u(x+r)\rangle = \delta_{r,0}$, com $\delta_{r,0}$ a delta de Kronecker, e os colchetes denotam uma média em relação a uma distribuição Gaussiana. O objetivo é usar a sequência $\{u(x)\}$ para gerar uma nova sequência

$\{v(x)\}$ com uma FCP desejada. Para isto fazemos uso do teorema Wiener–Khinchin–Einstein (Einstein, 1914), que versa o seguinte: “Seja um processo estocástico estacionário $\{u(x)\}$ em sentido amplo, sua densidade espectral de potência pode ser expressa como a transformada de Fourier da FCP”, isto é:

$$\{\tilde{u}(\omega)\} = F[\{u(x)\}] = \int_{-\infty}^{\infty} g_{\{u(x)\}}(x) e^{i\omega x} dx. \tag{49}$$

Logo, o espectro modulado é obtido por:

$$\{\tilde{v}(\omega)\} = |\omega|^{-\frac{\gamma}{2}} \{\tilde{u}(\omega)\}. \tag{50}$$

Finalmente a sequência correlacionada é obtida voltando para o espaço direto usando a transformada inversa:

$$\{v(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} |\omega|^{-\frac{\gamma}{2}} \{\tilde{u}(\omega)\} e^{-i\omega x} d\omega, \tag{51}$$

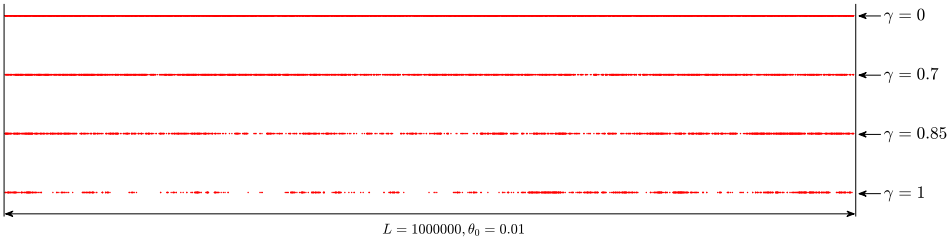
obtendo assim correlações de longo alcance em nosso sistema desordenado, com uma FCP dada por

$$g_{\{v(x)\}}(r) = \langle v(x) v(x+r) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\omega|^{-\frac{\gamma}{2}} e^{-i\omega r} d\omega = \Gamma(\gamma) r^{-(1-\gamma)} \tag{52}$$

Veja que em (52) o caso descorrelacionado corresponde a $\gamma = 0$. A sequência $\{v(x)\}$ atribui a cada coordenada x do espaço direto o valor de $v(x)$. Finalmente, seguindo a ideia de superfície ranqueada descrita em (Schrenk, et al., 2012), os sítios são ocupados um a um de acordo com a ordem crescente de seus valores $v(x)$, até que a densidade de sítios ocupados atinja a densidade θ_0 prefixada.

Na Figura 31 mostramos quatro exemplos de distribuições espaciais de partículas usando o MFF para quatro valores diferentes do expoente γ. Na Figura 31, o substrato tem $L = 10^6$ sítios.

Figura 31 – Distribuições espaciais típicas de defeitos resultantes da aplicação do MFF, para diferentes valores de γ.

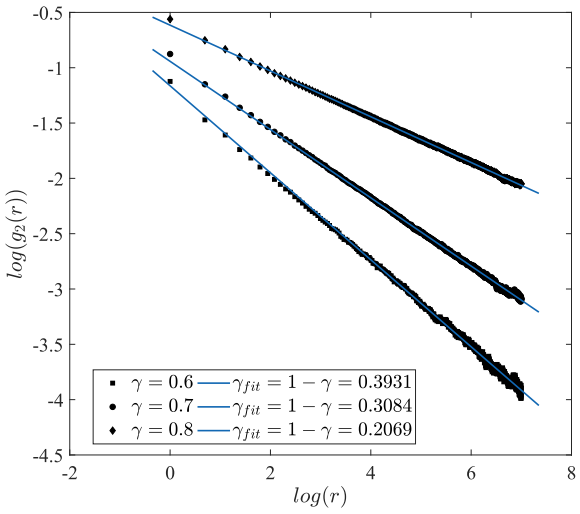


Fonte: Autor.

Nos quatro casos acima, a densidade de partículas é a mesma e igual a 10^{-2}. Como esperado, com o aumento da intensidade da correlação (aumento do expoente γ), a probabilidade de encontrar aglomerados de partículas aumenta proporcionalmente.

Para verificar se as distribuições espaciais obtidas, possuem as correlações desejadas ou não, é calculado o valor médio da FCP e plotado contra r em uma escala logarítmica dupla na Figura 32 para três valores diferentes de γ.

Figura 32 – Gráfico log-log da FCP média (obtida de 400 configurações independentes), em relação à distância r, em um substrato unidimensional com $L = 10^4$ usando $\gamma = 0.6$(■), 0.7 (●) e 0.8 (♦). As linhas contínuas representam o melhor ajuste.



Fonte: Autor.

Claramente, as inclinações medidas das linhas contínuas que melhor se ajustam em cada caso, são consistentes com os valores desejados de $1-\gamma$, ver equação (52).

Finalmente estamos interessados em determinar como se distribui o número de sítios vazios entre dois defeitos consecutivos, dada uma correlação tipo lei de potência. A determinação exata da distribuição é uma tarefa difícil. No entanto, intuitivamente podemos concluir que:

$$P_\eta = \theta_0^2(1-\theta_0)^\eta g(\theta_0,\eta,\gamma), \tag{53}$$

com a condição de que $g(\theta_0,\eta,\gamma)\to 1$ quando $\gamma\to 0$ para garantir um comportamento tipo processo de Bernoulli quando o sistema esteja descorrelacionado. Esforços estão sendo feitos para elucidar a forma exata da função $g(\theta_0,\eta,\gamma)$. Porém, nesta tese vamos nos limitar unicamente a calculá-la por métodos de simulação.

4.4.1 Distribuição de η-limitados

O método para determinar a distribuição de espaços vazios consiste em (i) gerar uma distribuição espacial usando o método MFF descrito anteriormente, (ii) ordenar o vetor das posições x, (iii) o número de sítios vazios entre dois defeitos consecutivos se determina por:

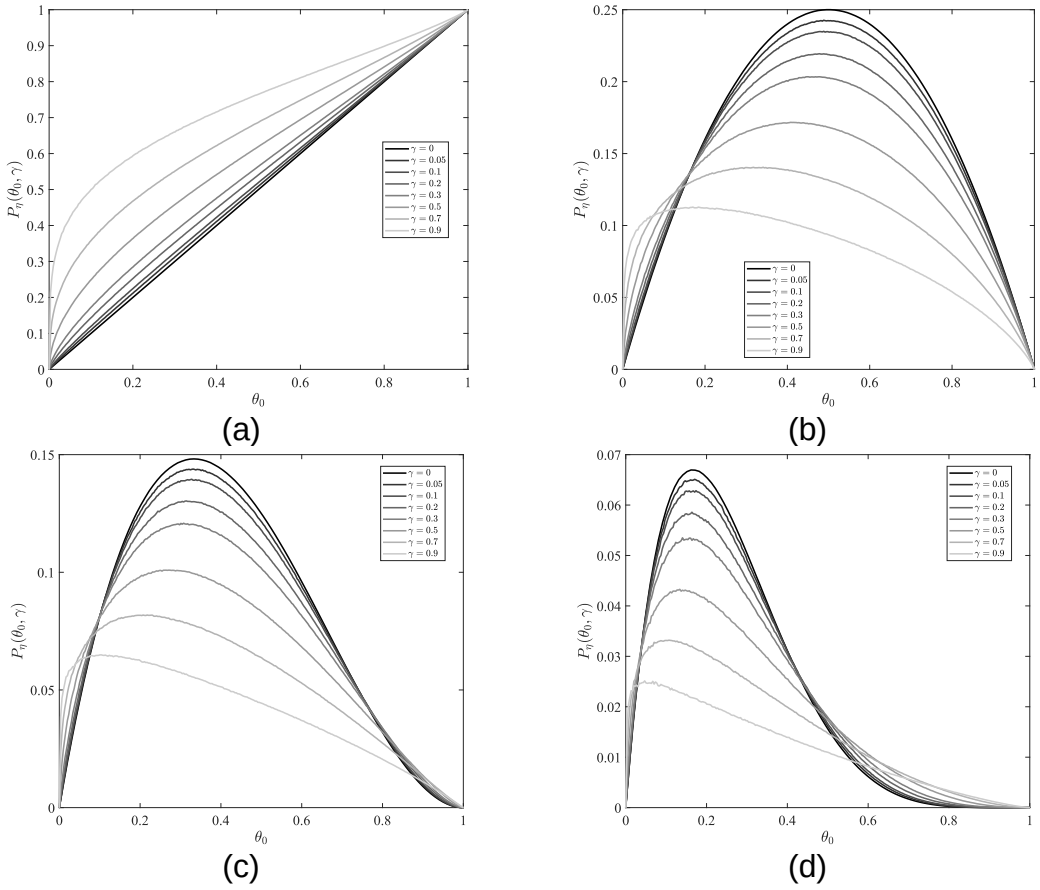
$$\eta_i = \begin{cases} x_{i+1}-x_i, & i=0 \text{ ou } \lfloor L\theta_0\rfloor \\ x_{i+1}-x_i-1, & i\neq 0 \text{ ou } \lfloor L\theta_0\rfloor' \end{cases} \tag{54}$$

(lembrando que o vetor x está ordenado e não tem elementos repetidos, implicando que $\eta_i \geq 0$) sendo $\lfloor L\theta_0\rfloor$ o número total de defeitos. Note que i toma valores no intervalo fechado $[0,\lfloor L\theta_0\rfloor]$, significando que η_0 e $\eta_{\lfloor L\theta_0\rfloor}$ são os números de sítios disponíveis no primeiro segmento (primeiro sítio do substrato até $\min(x_i)$) e no último segmento ($\max(x_i)$ até L) respectivamente. Os passos (i)-(iii) se repetem muitas vezes (no nosso caso o número de réplicas é de 10^4 com $L=10^6$), armazenando em cada loop (i)-(iii) os novos valores obtidos de η_i. Um histograma normalizado de todos os valores representaria a probabilidade de encontrar um η-limitado. Este processo é

repetido para diferentes valores de θ_0 e γ, obtendo finalmente a função densidade de probabilidade normalizada $P_\eta(\theta_0, \gamma)$.

Na Figura 33 encontramos os gráficos da função $P_\eta(\theta_0, \gamma)$ para diferentes valores de η e em cada caso para vários valores de γ. Como esperado (ver final da seção anterior), com a diminuição de γ, a distribuição $P_\eta(\theta_0, \gamma)$ tende à distribuição de η-limitados próprios de uma distribuição espacial de defeitos dada por um processo de Bernoulli, equação (38) normalizada. Note que como o aumento de γ a forma de $P_\eta(\theta_0, \gamma)$ se faz mais complexa. Por exemplo, para a distribuição de 0-limitados, independentemente do valor de θ_0 o valor de $P_\eta(\theta_0, \gamma)$ sempre aumenta. Porém, para valores de $\eta \neq 0$, dependendo do valor de θ_0, a probabilidade $P_\eta(\theta_0, \gamma)$ pode aumentar ou diminuir. Este fato faz com que a busca de um modelo definitivo para $P_\eta(\theta_0, \gamma)$ seja por enquanto infactível.

Figura 33 – Gráfico da função densidade de probabilidade $P_\eta(\theta_0, \gamma)$ para diferentes valores de η: (a) $\eta = 0$, (b) $\eta = 1$, (c) $\eta = 2$, (d) $\eta = 5$. Em cada caso as curvas mostram os resultados para $\gamma = 0, 0.5, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5. 0.7$ e 0.9.



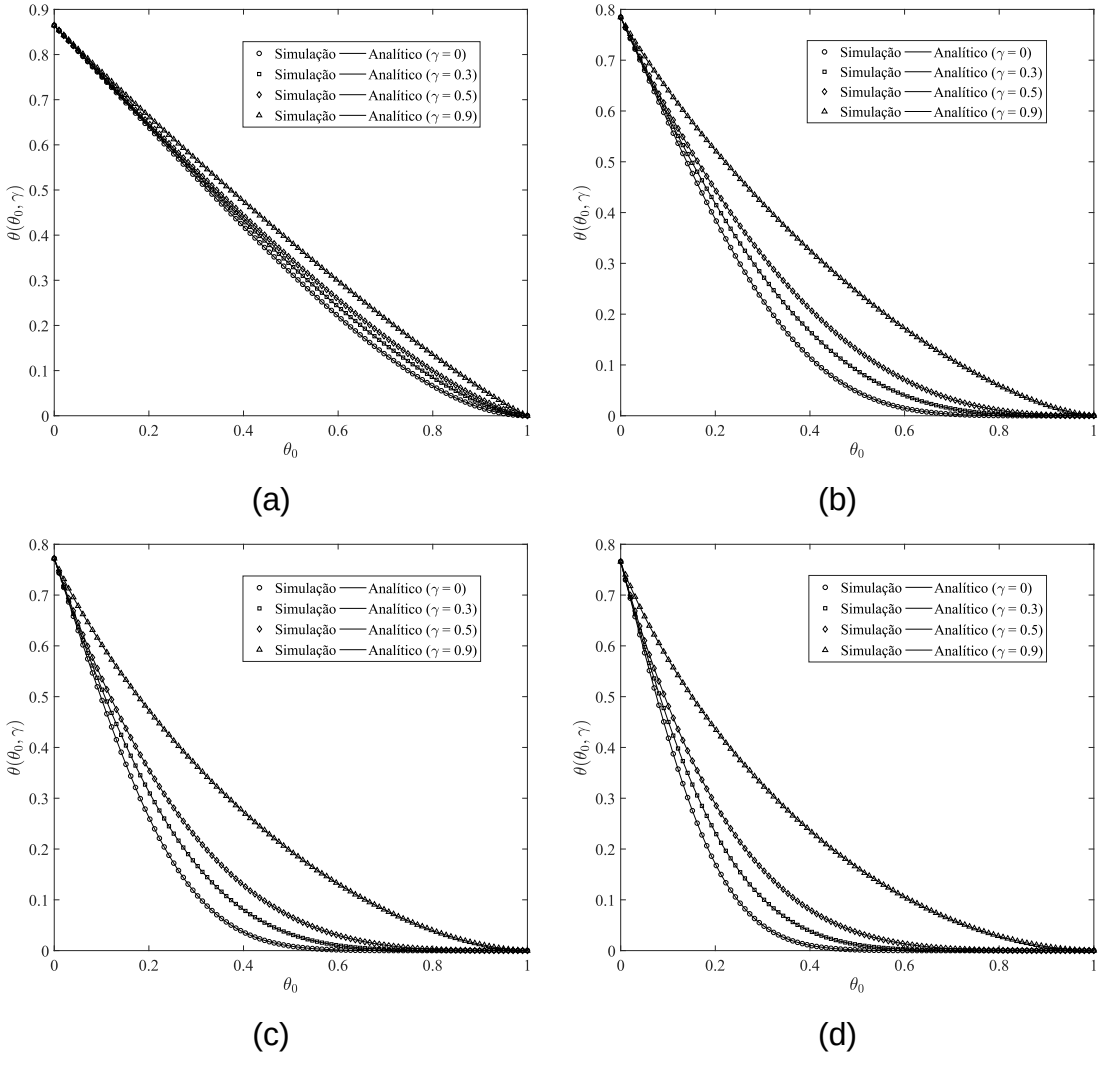
Fonte: Autor.

Finalmente, a fração de cobertura é obtida usando (37).

$$\theta(\theta_0, \gamma, k) = k\theta_0 \sum_{\eta=0}^{L(1-\theta_0)} P_\eta(\theta_0, \gamma) f(\eta, k) \tag{55}$$

Os resultados obtidos de (55) são plotados na Figura 34 para quatro valores de $k = 2, 6, 9$ e 12, e em cada caso quatro valores representativos de $\gamma = 0, 0.3, 0.5, 0.9$.

Figura 34 – Comparação entre o modelo (55) e a simulação para: (a) $k = 2$, (b) $k = 6$, (c) $k = 9$, (d) $k = 12$.



Fonte: Autor.

Observa-se na Figura 34 que com o aumento de γ, diminui a taxa de decrescimento da fração de cobertura, isto é, a fração de cobertura para qualquer valor arbitrário de $0 \leq \theta_0 < 1$ aumenta ao aumentar a intensidade de correlação. Este comportamento é esperado devido a que, com o aumento de γ, aumenta a probabilidade de formação de *clusters*, deixando grandes lacunas disponíveis para a adsorção.

4.4.2 Quebra de universalidade

Muitos trabalhos foram desenvolvidos estudando o papel desempenhado pela forma e o tamanho das partículas adsorvidas (Budinski-Petkovic, et al., 2017); (Kondrat, et al., 2017); (Vieira, et al., 2011) (Wang & Pandey, 1996), assim como a introdução de diferentes mecanismos no processo de adsorção, com o objetivo de explicar várias observações experimentais (Guo, et al., 1994). Como foi revelado neste trabalho, a fração de cobertura tem uma dependência não trivial com todos esses parâmetros. No entanto, o comportamento crítico associado à transição da fração de cobertura de saturação (Kundu & Mandal, 2021) é considerado universal, o que significa que é caracterizado por um conjunto universal de expoentes críticos que são independentes de todos esses detalhes microscópicos. Em todos esses casos, a transição de saturação é caracterizada pelo expoente universal ν_j relacionado à escala de tamanho da largura Δ da zona de transição, que escala com o tamanho linear L do substrato em uma dimensão espacial d como

$$\Delta_\theta(L) \sim L^{-\frac{1}{\nu_j}}, \nu_j = \frac{2}{d} \tag{56}$$

A seguir demostramos matematicamente (56). Assuma a abordagem recursiva descrita na seção 2.2, nosso objetivo agora é calcular o desvio padrão do número de partículas depositadas em média em um substrato de L sítios. Logo;

$$\begin{aligned}\sigma_f(L) &= \langle[1 + 2f(N) - \langle 1 + 2f(N)\rangle]^2\rangle = \langle[1 + 2f(N)]^2\rangle - \langle 1 + 2f(N)\rangle^2 \\ &= 4[\langle f(N)^2\rangle - \langle f(N)\rangle^2].\end{aligned} \tag{57}$$

Explicitando (57) e lembrando que N tem uma distribuição uniforme, obtemos:

$$\sigma_f(L) = \left[\frac{4}{L-k+1} \sum_{N=1}^{L-k} f(N)^2 - \left(\frac{2}{L-k+1} \sum_{N=1}^{L-k} f(N) \right)^2 \right]. \qquad (58)$$

Usando (10) e fazendo a propagação $\sigma_f(L) \rightarrow \sigma_f(L+1)$ podemos transformar (58) em:

$$\sigma_f(L+1) = \frac{4}{L-k+2} \sum_{x=1}^{L-k} f(x)^2 + \frac{4f(L-k+1)^2}{L-k+2} - \big(1 - f(L+1)\big)^2. \qquad (59)$$

Empregando (58) para evidenciar o primeiro termo de (59) obtemos finalmente:

$$\sigma_f(L+1) = \frac{L-k+1}{L-k+2} \left[\sigma_f(L) + \big(1 - f(L)\big)^2 \right] + \frac{4f(L-k+1)^2}{L-k+2} - \big(1 - f(L+1)\big)^2. \qquad (60)$$

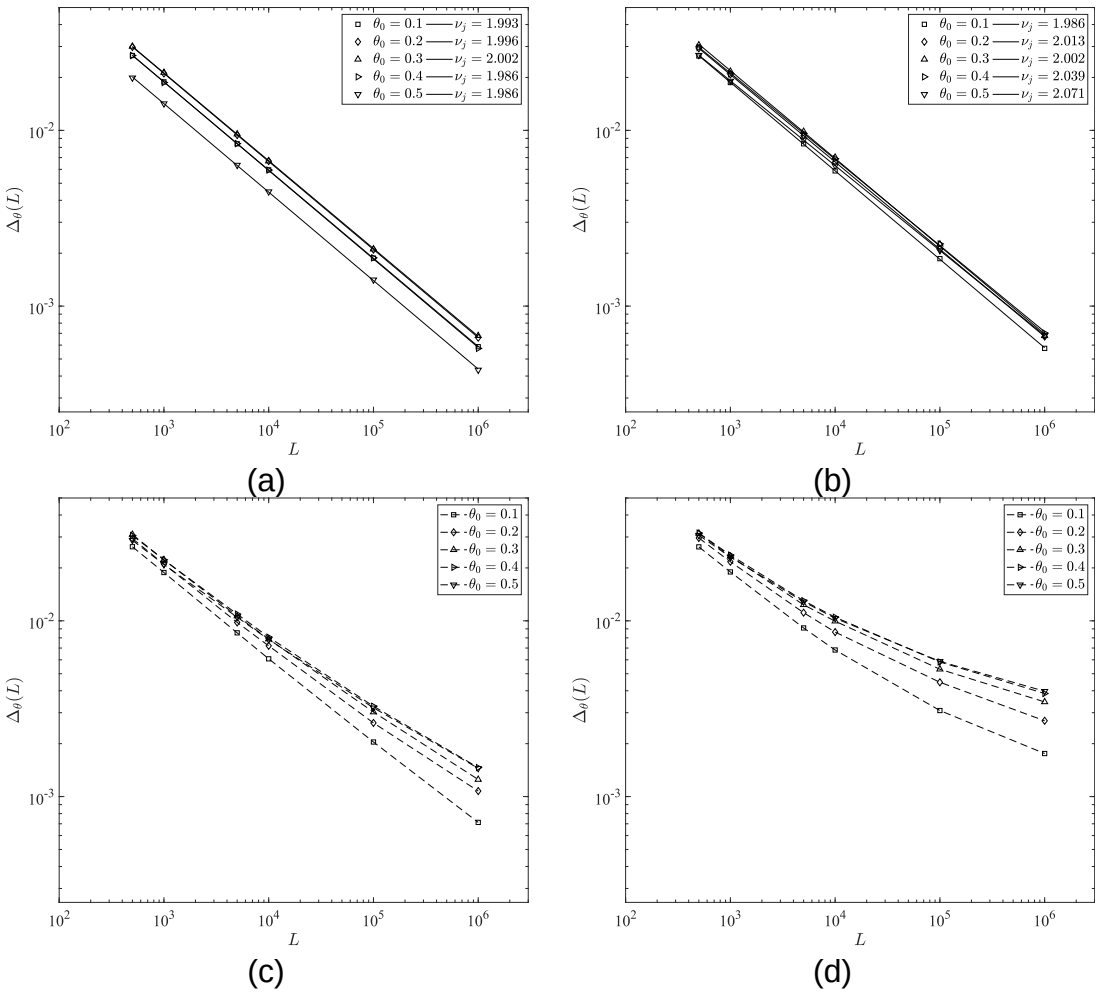
Pela definição (57), em (60) temos uma expressão recursiva para a variância do número de partículas depositadas em média em um substrato de L sítios. Assumindo agora que $L \gg k$, pode-se mostrar que a variância escala como $\sigma_f(L) \sim L$, logo o desvio padrão assume a forma $\Delta_f(L) \sim L^{\frac{1}{2}}$. Finalmente o desvio padrão da fração de cobertura assume a forma $\Delta_\theta(L) \sim \frac{L^{\frac{1}{2}}}{L} = L^{-\frac{1}{2}}$, ficando assim demonstrada (56).

A lei de escala (56) pode ser generalizada para o caso em que o substrato está parcialmente coberto por defeitos e continua sendo universal. A demonstração matemática é feita fazendo uma propagação de erros em (36). Neste trabalho comprovamos numericamente este fato para os dois primeiros tipos de distribuição de defeitos, isto é, distribuição aleatória e distribuição cristalina. A robustez da lei de escala (56), até aqui considerada universal, foi examinada também em substratos bidimensionais nas geometrias de rede euclidiana e fractal (Pasinetti, et al., 2019). No entanto, recentemente foi observada uma violação dessa lei para o caso de adsorção

de dímeros numa rede quadrada, na presença de defeitos correlacionados por lei de potências (Kundu & Mandal, 2021).

Neste trabalho apresentamos evidências (Figura 35) de que para o caso unidimensional, com defeitos correlacionados por lei de potências, também existe uma violação da lei de escala universal (56). Para isto calculamos a largura da região de transição Δ_θ como função de L para distintos valores de θ_0 e γ. Em cada caso da Figura 35, L assume os valores (número de réplicas): 5×10^2 (5×10^4), 10^3 (4×10^4), $5 \times 10^3 (3 \times 10^4)$, $10^4 (2 \times 10^4)$, $10^5 (10^4)$, $10^6 (5 \times 10^2)$.

Figura 35 – Gráfico de $\Delta_\theta(L)$ contra L em uma escala logarítmica para (a) $\gamma = 0$, (b) $\gamma = 0.5$, (c) $\gamma = 0.7$, (d) $\gamma = 0.9$, e para um valor fixo de $k = 6$.



Fonte: Autor.

Como esperado, em um gráfico de Δ_θ contra L em uma escala logarítmica dupla as curvas são linhas retas, como mostrado na Figura 35 (a) para $\gamma = 0$, independentemente do valor de densidade de defeitos. De fato, observamos que para valores pequenos de γ (Figura 35 (a) e (b)) a função $\Delta_\theta(L)$ mantém o caráter universal. As inclinações dos ajustes, representados com linhas contínuas, corroboram (56). Porém, como observado nas Figura 35 (c) e (d), as curvas começam a se desviar do comportamento linear fazendo com que um ajuste linear resulte impraticável. De modo que para correlações fortes, a transição de saturação tem que ser considerada não universal, comprovando assim a hipótese de quebra de universalidade, agora também em uma dimensão.

4.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo apresentamos os principais resultados obtidos da aplicação do modelo ASA em presença de defeitos correlacionados espacialmente. Baseados na hipótese de que a deposição dos defeitos pode ser entendida como uma fragmentação do substrato, na seção 4.1.2, propomos um modelo para a determinação exata da curva de fração de cobertura como função da densidade de defeitos. A princípio, a metodologia proposta é mais simples e intuitiva que o método tradicional. Sendo este último unicamente válido para distribuições aleatórias de defeitos. A metodologia foi testada com êxito em três tipos de distribuições, a saber: (i) distribuição aleatória (seção 4.2), (ii) distribuição cristalina (seção 4.3) e (iii) distribuições geradas a partir da introdução de uma correlação tipo lei de potências entre os defeitos (seção 4.4). Para o segundo caso, foi descoberto um efeito interessante que sugere que podemos controlar a eficiência na cobertura da superfície, controlando a concentração de defeitos e os tamanhos das partículas depositadas. No terceiro caso, comprovamos que para substratos unidimensionais também é válida a quebra de universalidade encontrada em (Kundu & Mandal, 2021) para substratos bidimensionais.

5 CONCLUSÕES

Nesta tese foram aplicados os modelos de ASA e ASAR na presença de defeitos, isto é, sítios do substrato onde a adsorção não é permitida. Dois tipos de diluições de defeitos em substratos unidimensionais e bidimensionais foram estudadas neste trabalho. Estas são: distribuições aleatórias (capítulo 3) e distribuições correlacionadas (capítulo 4). Para distribuições aleatórias foram encontrados os expoentes críticos do scaling para uma e duas dimensões, resultando que os expoentes que controlam a componente vertical do colapso seguem a relação $\beta_{2D} \approx 2\beta_{1D}$. Baseados nos resultados analíticos obtidos no início do capítulo 3 (seção 3.1) para a adsorção de k-meros em uma dimensão e os resultados empíricos obtidos na seção 3.3.1, na seção 3.3.2 propomos pela primeira vez um modelo de ajuste para as curvas $\theta(\infty, \theta_0, k)$ para a adsorção de k^2-meros em duas dimensões. Esta sugestão de ajuste sugere que os casos unidimensional e bidimensional estão conectados pela mudança de escala no eixo horizontal: $\theta_0 \rightarrow A\theta_0^{\lambda}$. A seguir, passamos ao estudo da adsorção de partículas anisotrópicas usando o modelo ASAR. Foi encontrado que o desvio padrão do parâmetro de anisotropia próprio decai com L^{-1} independentemente da escolha dos parâmetros de simulação. Foi estudado como são afetadas as leis de escala em duas dimensões, quando é introduzida a relação de aspecto das partículas nas simulações. Encontramos no processo que os expoentes críticos do scaling não são universais, uma vez que estes dependem da morfologia das partículas. Ainda no capítulo 3 (seção 3.5) mostramos que para a adsorção de k-meros, com valores grandes de k, independentemente da escolha do parâmetro de anisotropia, as localizações dos mínimos das curvas $\theta_t(\infty, \theta_0, k)$ são as mesmas. Além disso encontramos uma forma ainda mais geral para esta lei (Lee, 1996), que sugere que para partículas com relação de aspecto diferente da unidade, a abcissa do valor mínimo segue a lei de escala $a\mathcal{A}^{-\frac{1}{\nu_m}}$, com $\mathcal{A}$ a sendo a área ocupada pela partícula e com o expoente crítico $\nu_m \approx 1.3$ universal. No capítulo 4 passamos a estudar a adsorção na presença de defeitos correlacionados. Baseados na hipótese de que a deposição dos defeitos pode ser entendida como uma fragmentação do substrato, na seção 4.1.2, propomos um modelo para a determinação exata da curva de fração de cobertura como função da densidade de defeitos. A metodologia foi testada com êxito em três tipos de distribuições, a saber: (i) distribuição aleatória (seção 4.2), (ii)

distribuição cristalina (seção 4.3) e (iii) distribuição de defeitos correlacionados (seção 4.4). Para o segundo caso, foi descoberto um efeito interessante que sugere que podemos controlar a eficiência na cobertura da superfície, controlando a concentração de defeitos e os tamanhos das partículas depositadas. No terceiro caso, comprovamos que para substratos unidimensionais também é válida a quebra de universalidade encontrada em (Kundu & Mandal, 2021) para substratos bidimensionais (seção 4.3) e (iii) distribuições geradas a partir da introdução de uma correlação tipo lei de potências entre os defeitos (seção 4.4).

REFERÊNCIAS

Akeda, Y. & Hori, M., 1975. Numerical test of Palasti's conjecture on two-dimensional random packing density. *Nature,* Volume 254, pp. 318-319.

Akeda, Y. & Hori, M., 1976. On Random Sequential Packing in Two and Three Dimensions. *Biometrika,* Volume 63, pp. 361-366.

Ben-Naim, E. & Krapivsky, P., 1994. On irreversible deposition on disordered substrates. *J. Phys. A: Math. Gen.,* Volume 27, p. 3575.

Bhattacharjee, S. & Seno, F., 2001. A measure of data collapse for scaling. *J. Phys. A: Math. Gen.,* Volume 34, pp. 6375-6380.

Blaisdell, E. & Solomon, H., 1970. On random sequential packing in the plane and conjecture of Palasti. *J. Appl. Prob.,* Volume 7, pp. 667-698.

Blaisdell, E. & Solomon, H., 1982. Random sequential packing in Euclidean spaces of dimensions three and four and a conjecture of Palasti. *J. Appl. Prob.,* Volume 19, pp. 382-390.

Bonnier, B., Boyer, D. & Viot, P., 1994. Pair correlation function in random sequential adsorption processes. *J. Phys. A: Math. Gen.,* Volume 27, p. 3671.

Bouwmeester, D. et al., 1997. Experimental quantum teleportation. *Nature,* Volume 390, pp. 575-579.

Brosilow, B., Ziff, R. & Vigil, D., 1991. Random sequential adsorption of parallel squares. *Physical Review A,* Volume 43, pp. 631-638.

Budinski-Petković, L. & Kozmidis-Luburić, U., 1997. Irreversible deposition on disordered substrates: Line segments on a square lattice. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,* Volume 245, pp. 261-268.

Budinski-Petkovic, L. et al., 2017. Particle morphology effects in random sequential adsorption. *Physical Review E,* Volume 95, p. 022114.

Burridge, D. & Mao, Y., 2004. Recursive approach to random sequential adsorption. *Physical Review E,* Volume 69, p. 037102.

Carozo, V. et al., 2017. Optical identification of sulfur vacancies: Bound excitons at the edges of monolayer tungsten disulfide. *Sci. Adv.,* Volume 3, p. e1602813.

Carvalho, B., Wang, Y. & Mignuzzi, S., 2017. Intervalley scattering by acoustic phonons in two-dimensional MoS2 revealed by double-resonance Raman spectroscopy. *Nature Comunications,* Volume 8, p. 14670.

Cieśla, M. & Kabula, P., 2018. Random sequential adsorption of cubes. *The Journal of Chemical Physics,* Volume 148, p. 024501.

Cieśla, M., Kubala, P. & Zhang, G., 2019. Saturated random packing built of arbitrary polygons under random sequential adsorption protocol. *Physical Review E,* Volume 100, p. 062901.

Cieśla, M. & Ziff, R., 2018. Boundary conditions in random sequential adsorption. *J. Stat. Mech.,* p. 043302.

Darjani, S., Koplik, J. & Pauchard, V., 2017. Extracting the equation of state of lattice gases from random sequential adsorption simulations by means of the Gibbs adsorption isotherm. *Physical Review E,* Volume 96, p. 052803.

Eigler, D. & Schweizer, E., 1990. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature,* Volume 344, pp. 524-526.

Einstein, A., 1914. Méthode pour la détermination de valeurs statistiques d'observations concernant des grandeurs soumises à des fluctuations irrégulières. *Archives des Sciences,* Volume 37, pp. 254-256.

Evans, J., 1993. Random and cooperative sequential adsorption. *Rev. Mod. Phys.,* Volume 65, pp. 1281-1329.

Feder, J., 1980. Random sequential adsorption. *J. theor. Biol.,* Volume 87, pp. 237-254.

Feng, S. et al., 2017. Doping two-dimensional materials: ultra-sensitive sensors, band gap tuning and ferromagnetic monolayers. *Nanoscale horizons,* Volume 2, pp. 72-80.

Ferreira, W., 2016. Empacotamento de Discos Rígidos em uma Cavidade Bidimensional com Pinos Fixos. *Dissertação de Mestrado, DF, UFPI.*

Finegold, L. & Donnell, J., 1979. Maximum density of random placing of membrane particles. *Nature,* Volume 278, pp. 443-445.

Flory, P., 1939. Intramolecular reaction between neighboring substituents of vinyl polymers. *J. Am. Chem. Soc.,* Volume 61, p. 1518.

Gregoritza, M. & Brandl, F., 2015. The Diels–Alder reaction: A powerful tool for the design of drug delivery systems and biomaterials. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics,* Volume 97, pp. 438-453.

Guo, X.-C., Bradley, J., A., H. & King, D., 1994. O2 interaction with Pt{100}-hex-R0.7°: scattering, sticking and saturating. *Surface Science,* Volume 310, pp. 163-182.

Jaiswal, A., Bharadwaj, A. & Singh, Y., 2014. Integral equation theory for pair correlation functions in a crystal. *J. Chem. Phys. ,* Volume 140, p. 211103 .

Kondrat, G., Koza, Z. & Brzeski, P., 2017. Jammed systems of oriented needles always percolate on square lattices. *Physical Review E,* Volume 96, p. 022154.

Krapivsky, P., Redner, S. & Ben-Naim, E., 2010. *A Kinetic View of Statistical Physics.* New York: Cambridge University Press.

Kubala, P., 2019. Random sequential adsorption of Platonic and Archimedean solids. *Physical Review E,* Volume 100, p. 042903.

Kundu, S. & Mandal, D., 2021. Breaking universality in random sequential adsorption on square lattice with long-range correlated defects. *Physical Review E,* Volume 103, p. 042134.

Lauritsen, K., Sahimi, M. & Herrmann, H., 1993. Effect of quenched and correlated disorder on growth phenomena. *Physical Review E,* Volume 48, p. 1272.

Lebovka, N., Karmazina, N., Tarasevich, Y. & Laptev, V., 2011. Random sequential adsorption of partially oriented linear k-mers on a square lattice. *Physical Review E,* Volume 84, p. 061603.

Lebovka, N. et al., 2015. Jamming and percolation in generalized models of random sequential adsorption of linear k-mers on a square lattice. *Physical Review E,* Volume 92, p. 062116.

Ledieu, J. et al., 2001. C60 adsorption on the quasicrystalline surface of Al70Pd21Mn9. *Surface Science,* Volume 472, pp. 89-96.

Lee, J.-W., 1996. Kinetics of random sequential adsorption on disordered substrates. *J. Phys. A: Math. Gen.,* Volume 29, p. 33.

Lee, J.-W., 1997. Effects of impurities in random sequential adsorption on a one-dimensional substrate. *Physical Review E,* Volume 55, p. 3731.

Lin, Z. et al., 2016. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *2D Materials,* Volume 3, p. 022002.

Lv, J.-P.et al., 2021. Finite-size scaling of O(n) systems at the upper critical dimensionality. *National Science Review,* Volume 8, p. nwaa212.

Makse, H., Havlin, S., Schwartz, M. & Stanley, E., 1996. Method for generating long-range correlations for large systems. *Physical Review E,* Volume 53, pp. 5445-5449.

Mansley, C. et al., 2010. Prevention of surface reconstruction at the Au(110)/electrolyte interface by the adsorption of cytosine. *J. Chem. Phys.,* Volume 132, p. 214708.

Medina, E., Hwa, T., Kardar, M. & Zhang, Y.-C., 1989. Burgers equation with correlated noise: Renormalization-group analysis and applications to directed polymers and interface growth. *Physical Review A,* Volume 39, p. 3053.

Mélo, L., 2005. Modelos de adsorção irreversível em uma dimensão. *Dissertação de mestrado, DF, UFPE.*

Memet, E. et al., 2019. Random sequential adsorption of spheres on a cylinder. *EPL,* Volume 127, p. 38004.

Milosevic, D. & Svrakic, N., 1993. Irreversible deposition on disordered substrates. *J. Phys. A: Math. Gen.,* Volume 26, p. L1061.

Monthus, C. & Hilhorst, H., 1991. The pair correlation function in a randomly sequentially filled one-dimensional lattice. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,* Volume 175, pp. 263-274.

Nazzarro, M., Ramirez-Pastor, A., Riccardo, J. & Pereyra, V., 1997. Random sequential adsorption of dimers on fractal structures. *J. Phys. A: Math. Gen.,* Volume 30, p. 1925.

Palacios, G. & Gomes, M. A. F., 2020. Random sequential adsorption on non-simply connected surfaces. *J. Phys. A: Math. Theor.,* Volume 53, p. 375003.

Palasti, I., 1960. On some random space filling problems. *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.,* Volume 5, pp. 353-359.

Pasinetti, P. et al., 2019. Random sequential adsorption on Euclidean, fractal, and random lattices. *Physical Review E,* Volume 100, p. 052114.

Pereyra, V. & Albano, E., 1993. Random sequential adsorption of 'hot' dimers on one dimension. *J. Phys. A: Math. Gen.,* Volume 26, p. 4175.

Prakash, S., Havlin, S., Schwartz, M. & Stanley, E., 1992. Structural and dynamical properties of long-range correlated percolation. *Physical Review A,* Volume 46, p. 1724.

Privman, V., 1990. *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems.* London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..

Privman, V., J-S, W. & Nielaba, P., 1991. Continuum limit in random sequential adsorption. *Physical Review B,* Volume 43, p. 3366.

Ramirez-Pastor, A., Centres, P. & Valdés, J., 2019. Jamming and percolation for deposition of k2-mers on square lattices: A Monte Carlo simulation study. *Physical Review E,* Volume 99, p. 042131.

Rényi, A., 1958. On a One-Dimensional Problem Concerning Random Space-Filling. *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.,* Volume 3, pp. 109-127.

Ritschel, W., 1989. Biopharmaceutic and pharmacokinetic aspects in the design of controlled release peroral drug delivery systems. *Drug Development and Industrial Pharmacy,* Volume 15, pp. 1073-1103.

Schrenk, K., Araújo, N., Andrade Jr, J. & Herrmann, H., 2012. Fracturing ranked surfaces. *Scientific Reports,* Volume 2, p. 348.

Skipetrova, S., 2020. Finite-size scaling of the density of states inside band gaps of ideal and disordered photonic crystals. *Eur. Phys. J. B. ,* Volume 93, p. 70.

Tarasevich, Y., Laptev, V., Burmistrov, A. & Shinyaeva, T., 2015. Influence of anisotropy on percolation and jamming of linear k-mers on square lattice with defects. *Journal of Physics: Conference Series,* Volume 633, p. 012064.

Tarasevich, Y., Laptev, V., Goltseva, V. & Lebovka, N., 2017. Influence of defects on the effective electrical conductivity of a monolayer produced by random sequential adsorption of linear -mers onto a square lattice. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,* Volume 477, pp. 195-203.

Tarjus, G., Schaaf, P. & Talbot, J., 1990. Generalized random sequential adsorption. *The Journal of Chemical Physics ,* Volume 93, p. 8352.

Tarjus, G. & Viot, P., 1990. Random Sequential Addition of Unoriented Squares: Breakdown of Swendsen's Conjecture. *Europhys. Lett.,* Volume 13, pp. 295-300.

Vieira, M., 2008. Adição sequencial aleatória de elementos escalantes em d dimensões. *Dissertação de mestrado, DF, UFPE.*

Vieira, M., Gomes, M. A. F. & Lima, J., 2011. Effect of particle size distribution and dynamics on the performance of two-dimensional packing. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,* Volume 390, pp. 3404-3411.

Wang, J.-S., Nielaba, P. & V., P., 1993. Locally frozen defects in random sequential adsorption with diffusional relaxation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,* Volume 199, pp. 527-538.

Wang, J.-S. & Pandey, R., 1996. Kinetics and Jamming Coverage in a Random Sequential Adsorption of Polymer Chains. *Physical Review Letters,* Volume 77, pp. 1773-1776.

Weiner, H. J., 1978. Sequential Random Packing in the Plane. *Journal of Applied Probability,* Volume 15, pp. 803-814.

Yousefi, P., Malmir, H. & Sahimi, M., 2019. Morphology and kinetics of random sequential adsorption of superballs: From hexapods to cubes. *Physical Review E,* Volume 100, p. 020602.

Zhang, G., 2018. Precise algorithm to generate random sequential adsorption of hard polygons at saturation. *Phisical Review E,* Volume 97, p. 043311.

Ziff, R. & Vigil, D., 1990. Kinetics and fractal properties of the random sequential adsorption of line segments. *J. Phys. A: Math. Gen.,* Volume 23, pp. 5103-5108.

APÊNDICE A – IMPLEMENTAÇÃO DOS ALGORITMOS DESCRITOS NO TEXTO

A.1 AC em 1D

```
function [LISTA, Ne, M, THETA] = attp_kmers1D_comp(L,l,Id,tjflag,thetaflag)
    M = false(1,L);
    M(Id) = true;
    E = 0:l;
    Ne = 0;
    falloinline = 0;
    while Tf < tjflag && (Ne*(l+1)/L < thetaflag)
        Itemp = randi(L-l);
        if ~M(Itemp)
            Test = M(Itemp+E);
            if ~any(Test(:))
                Ne = Ne + 1;
                M(Itemp + E) = true;
                falloinline = 0;
            else
                Tf = Tf + 1;
            end
        else
           Tf = Tf + 1;
        end
    end
    % ------------------------------------------------------------------------

    THETA = Ne*(l+1)/L;
    if THETA < thetaflag
        c = 0;
        LISTA = zeros(800000,1);
        for ii = 1:L-l
            if ~M(ii)
                Test = M(ii+E);
                if ~any(Test(:))
                    c = c + 1;
                    LISTA(c) = ii;
                end
            end
        end
        LISTA = LISTA(1:c);
    else
        LISTA = [];
    end
    % ------------------------------------------------------------------------
    M = [];L = []; l = []; Id = []; tjflag = []; thetaflag = []; E = [];
end
```

A.2 AC em 2D (k^2-meros)

```
function [LISTA, Ne, M, THETA] = rrsa_attp_k2mers_comp4_4(L, l, Id, tjflag, thetaflag)
    M0 = false(L);
    M0(Id) = true;
    L = L+l;
    M = true(L);
    M(1:L-l,1:L-l) = M0;
    M0 = [];
    [ii,jj] = meshgrid(0:l); E = ii.*L + jj;
    E = E(:);
    Ne = 0;
    falloinline = 0;

    % ------------------------------------------------------------------------
    while Tf < tjflag && (Ne*(l+1)^2/(L-l)^2 < thetaflag)
        Itemp = randi(L*(L-l)-l);
        if ~M(Itemp)
            Test = M(Itemp+E);
            if ~any(Test(:))
                Ne = Ne + 1;
                M(Itemp + E) = true;
                Tf = 0;
```

```
            else
                Tf = Tf + 1;
            end
        else
           Tf = Tf + 1;
        end
    end
    % ------------------------------------------------------------------------
    THETA = Ne*(l+1)^2/(L-l)^2;
    if THETA < thetaflag
        c = 0;
        LISTA = zeros(800000,1);
        for ii = 1:L*(L-l)-l*L
            if ~M(ii)
                Test = M(ii+E);
                if ~any(Test(:))
                    c = c + 1;
                    LISTA(c) = ii;
                end
            end
        end
        LISTA = LISTA(1:c);
    else
        LISTA = [];
    end
    % ------------------------------------------------------------------------
    M = [];L = []; l = []; Id = []; tjflag = []; thetaflag = []; E = [];
end
```

A.3 AC-ASAR ($k_1 \times k_2$-meros)

```
function [LISTAV, LISTAH, Nv, Nh, M, THETA] = rrsa_attp_k1k2mers_comp4_4(L, l1, l2, Id,
tjflag, thetaflag, p, ns)
    M0 = false(L);
    M0(Id) = true;
    ll = max(l1,l2);
    lll = min(l1,l2);
    L = L+ll;
    M = true(L);
    M(1:L-ll,1:L-ll) = M0;
    M0 = [];
    [ii1,jj1] = meshgrid(0:l1,0:l2); Ev = ii1.*L + jj1;
    Ev = Ev(:);
    [ii1,jj1] = meshgrid(0:l2,0:l1); Eh = ii1.*L + jj1;
    Eh = Eh(:);

    Nv = 0;
    Nh = 0;
    Tf = 0;

    r = 0;
    while Tf < tjflag && ((Nv+Nh)*(l1+1)*(l2+1)/(L-ll)^2 < thetaflag)
        if mod(Tf,ns) == 0
            r = rand;
        end
        Itemp = randi(L*(L-lll)-lll);
        if ~M(Itemp)
            if r < p
                Test = M(Itemp+Ev);
                if ~any(Test(:))
                    Nv = Nv + 1;
                    M(Itemp + Ev) = true;
                    Tf = 0;
                else
                    Tf = Tf + 1;
                end

            else
                Test = M(Itemp+Eh);
                if ~any(Test(:))
                    Nh = Nh + 1;
                    M(Itemp + Eh) = true;
                    Tf = 0;
                else
                    Tf = Tf + 1;
                end
```

```
            end
        else
           Tf = Tf + 1;
        end
    end
    % ------------------------------------------------------------------
    THETA = (Nv+Nh)*(l1+1)*(l2+1)/(L-ll)^2;
    if THETA < thetaflag
        cv = 0;
        ch = 0;
        LISTAV = zeros(800000,1);
        LISTAH = zeros(800000,1);
        for ii = 1:L*(L-ll)-lll*L
            if ~M(ii)
                Test1 = M(ii+Ev);
                if ~any(Test1(:))
                    cv = cv + 1;
                    LISTAV(cv) = ii;
                end

                Test2 = M(ii+Eh);
                if ~any(Test2(:))
                    ch = ch + 1;
                    LISTAH(ch) = ii;
                end
            end
        end
        LISTAV = LISTAV(1:cv);
        LISTAH = LISTAH(1:ch);
    else
        LISTAV = [];
        LISTAH = [];
    end
    % ------------------------------------------------------------------
    M = []; L=[]; l1=[]; l2=[]; Id=[]; tjflag=[]; thetaflag=[]; p=[]; ns=[];
end
```

A.4 AI em 1D

```
function THETA = RSA_kmers1D_CLOSE4_4(L, l, Id, tjflag, thetaflag)
    EE = -l:l;
    [LISTA, Ne, M, THETA] = attp_kmers1D_comp_mex(L, l, Id, tjflag, thetaflag);

    while (Ne*(l+1)/L < thetaflag) && ~isempty(LISTA)
        Ni = randi(length(LISTA));
        Itemp = LISTA(Ni);
        LISTA = LISTA(~builtin('_ismemberhelper',LISTA,Itemp+EE));
        Ne = Ne + 1;
    end
    THETA = Ne*(l+1)/L;
end
```

A.5 AI em 2D (k^2-meros)

```
function THETA = RSA_k2_CLOSE4_4(L, l, Id, tjflag, thetaflag)
    [ii,jj] = meshgrid(-l:l); EE = ii.*(L+l) + jj;
    EE = EE(:);
    [LISTA, Ne, M, THETA] = rrsa_attp_k2mers_comp4_4_mex(L, l, Id, tjflag, thetaflag);

    while (Ne*(l+1)^2/L^2 < thetaflag) && ~isempty(LISTA)
        Ni = randi(length(LISTA));
        Itemp = LISTA(Ni);
        LISTA = LISTA(~builtin('_ismemberhelper',LISTA,Itemp+EE));
        Ne = Ne + 1;
    end
    THETA = Ne*(l+1)^2/L^2;
end
```

A.6 AI em 2D ($k_1 \times k_2$-meros)

```
function [THETA,M,II,ID, Nv, Nh] = RSA_k1k2_CLOSE4_4(L, l1, l2, Id, tjflag, thetaflag, p, ns)
    ll = max(l1,l2);
    [ii1,jj1] = meshgrid(-l1:l1,-l2:l2); EV = ii1.*(L+ll) + jj1;
    EV = EV(:);
    [ii1,jj1] = meshgrid(-l2:l2,-l1:l1); EH = ii1.*(L+ll) + jj1;
    EH = EH(:);
    [ii1,jj1] = meshgrid(-l2:l1,-l1:l2); EVH = ii1.*(L+ll) + jj1;
    EVH = EVH(:);
    [ii1,jj1] = meshgrid(-l1:l2,-l2:l1); EHV = ii1.*(L+ll) + jj1;
    EHV = EHV(:);

    [LISTAV, LISTAH, Nv, Nh, M, THETA] = rrsa_attp_k1k2mers_comp4_4_mex(L, l1, l2, Id, tjflag,
thetaflag, p, ns);
    while ((Nv+Nh)*(l1+1)*(l2+1)/L^2 < thetaflag) && ~isempty(LISTAV) && ~isempty(LISTAH)
        r = rand;
        if r < p && ~isempty(LISTAV)
            Ni = randi(length(LISTAV));
            Itemp = LISTAV(Ni);
            LISTAV = LISTAV(~builtin('_ismemberhelper',LISTAV,Itemp+EV));
            LISTAH = LISTAH(~builtin('_ismemberhelper',LISTAH,Itemp+EVH));
            Nv = Nv + 1;
        end
        if r >= p && ~isempty(LISTAH)
            Ni = randi(length(LISTAH));
            Itemp = LISTAH(Ni);
            LISTAH = LISTAH(~builtin('_ismemberhelper',LISTAH,Itemp+EH));
            LISTAV = LISTAV(~builtin('_ismemberhelper',LISTAV,Itemp+EHV));
            Nh = Nh + 1;
        end
    end
    THETA = (Nv+Nh)*(l1+1)*(l2+1)/L^2;
end
```

A.7 Colapso de curvas

```
function R = fit_and_diff_for_collapse_per_regions1(THETA, ND, ll, L, alpha, beta, xmin, xmax,
SELEC)
    c = 0;
    for ii = 1:length(SELEC)-1
        for jj = ii+1:length(SELEC)
            l1i = ll(SELEC(ii),1);
            l2i = ll(SELEC(ii),2);
            factx = ( (l1i+1)*(l2i+1) )^alpha;
            facty = ( (l1i+1)*(l2i+1) )^beta;
            Xi = ND(1:length(THETA{SELEC(ii)})).*factx/L^2;
            Yi = THETA{SELEC(ii)}*facty;
            [Xi,I] = unique(Xi);
            Yi = Yi(I);
            l1j = ll(SELEC(jj),1);
            l2j = ll(SELEC(jj),2);
            factx = ( (l1j+1)*(l2j+1) )^alpha;
            facty = ( (l1j+1)*(l2j+1) )^beta;
            Xj = ND(1:length(THETA{SELEC(jj)})).*factx/L^2;
            Yj = THETA{SELEC(jj)}*facty;
            [Xj,I] = unique(Xj);
            Yj = Yj(I);
            MIN = max(min(Xi),min(Xj));
            MAX = min(max(Xi),max(Xj));
            xx = linspace(MIN,MAX,100);
            Yif = interp1(Xi,Yi,xx,'spline');
            Yjf = interp1(Xj,Yj,xx,'spline');

            c = c + 1;
            r(c) = sum(abs(Yif - Yjf).^2);
        end
    end
    R = sum(r);
end



function [alpha, beta, error] = find_critical_exponets(THETA, ND, ll, L , ALPHAlim, BETAlim,
xmin, xmax,SELEC)
```

```
    [ALPHA, BETA] = meshgrid(ALPHAlim, BETAlim);
    ALPHA = ALPHA(:);
    BETA = BETA(:);
    parfor ii = 1:length(ALPHA)
        R(ii) = fit_and_diff_for_collapse_per_regions1(THETA, ND, ll, L, ALPHA(ii), BETA(ii),
xmin, xmax,SELEC);
    end
    [a,b] = min(R);
    alpha = ALPHA(b);
    beta = BETA(b);
    error = R(b);
end
```

APÊNDICE B – VALORES DE FRAÇÃO DE COBERTURA MÉDIA PARA A ADSORÇÃO DE $k_1 \times k_2$-meros

Tabela B.1. Valores de cobertura de saturação e barra de erros para a absorção de $k_1 \times k_2$-meros

κ	k_1	k_2	$p = 0$	σ^2	$p = 0.1$	σ^2	$p = 0.2$	σ^2	$p = 0.3$	σ^2	$p = 0.4$	σ^2	$p = 0.5$	σ^2
5	11	55	0,574	0,0027	0,5647	0,0035	0,5633	0,004	0,5664	0,0047	0,573	0,0055	0,5783	0,0044
5	10	50	0,5761	0,0026	0,5669	0,0033	0,5655	0,0037	0,5684	0,0046	0,5747	0,0052	0,5804	0,0042
5	9	45	0,5787	0,0023	0,5694	0,0028	0,568	0,0033	0,571	0,004	0,5771	0,0046	0,5832	0,0036
5	8	40	0,5821	0,002	0,5725	0,0024	0,5709	0,003	0,5737	0,0036	0,58	0,004	0,5865	0,0033
5	7	35	0,5863	0,0018	0,5762	0,0022	0,5745	0,0026	0,5774	0,003	0,5838	0,0036	0,5908	0,0027
5	6	30	0,5918	0,0015	0,5813	0,0018	0,5795	0,0023	0,5822	0,0028	0,5886	0,0032	0,5958	0,0025
5	5	25	0,5991	0,0013	0,5882	0,0016	0,5862	0,0019	0,5888	0,0022	0,5954	0,0026	0,603	0,0021
5	4	20	0,6101	0,001	0,5985	0,0013	0,5964	0,0015	0,599	0,0018	0,6054	0,0021	0,6138	0,0017
5	3	15	0,6284	0,0008	0,6158	0,001	0,6134	0,0011	0,6158	0,0014	0,6225	0,0017	0,6315	0,0013
5	2	10	0,666	0,0005	0,6514	0,0006	0,6483	0,0008	0,6507	0,0009	0,6576	0,0011	0,6677	0,0009
4	11	44	0,5756	0,0025	0,5699	0,0029	0,57	0,0035	0,5738	0,0039	0,5813	0,0045	0,5878	0,0037
4	10	40	0,5781	0,0022	0,5721	0,0026	0,5721	0,0031	0,5759	0,0036	0,5832	0,0041	0,5903	0,0032
4	9	36	0,5806	0,0019	0,5745	0,0024	0,5747	0,0028	0,5787	0,0033	0,5856	0,0038	0,5932	0,003
4	8	32	0,584	0,0017	0,5777	0,0021	0,5777	0,0024	0,5816	0,0029	0,5889	0,0033	0,5965	0,0026
4	7	28	0,5883	0,0016	0,5818	0,0019	0,5816	0,0021	0,5855	0,0025	0,5927	0,0029	0,6007	0,0023
4	6	24	0,5937	0,0013	0,587	0,0016	0,5868	0,0018	0,5906	0,0021	0,5978	0,0024	0,6062	0,0021
4	5	20	0,6013	0,0011	0,5941	0,0014	0,5939	0,0015	0,5976	0,0019	0,6051	0,0021	0,6138	0,0017
4	4	16	0,6126	0,0009	0,605	0,001	0,6046	0,0012	0,6085	0,0015	0,6157	0,0018	0,6251	0,0014
4	3	12	0,6316	0,0007	0,6233	0,0008	0,6227	0,001	0,6265	0,0011	0,634	0,0014	0,6439	0,0011
4	2	8	0,6709	0,0005	0,661	0,0005	0,66	0,0007	0,6638	0,0008	0,6717	0,0009	0,6825	0,0007
3	11	33	0,5778	0,0022	0,5761	0,0024	0,5784	0,0027	0,5836	0,003	0,5916	0,0036	0,6003	0,0028
3	10	30	0,5801	0,0019	0,5783	0,0022	0,5808	0,0024	0,586	0,0027	0,5942	0,0032	0,6028	0,0026
3	9	27	0,5831	0,0018	0,5812	0,0019	0,5834	0,0022	0,5887	0,0025	0,5967	0,0027	0,6056	0,0023
3	8	24	0,5864	0,0015	0,5845	0,0018	0,5867	0,002	0,5919	0,0022	0,6	0,0025	0,6093	0,0021
3	7	21	0,5909	0,0014	0,5888	0,0016	0,591	0,0016	0,5962	0,0019	0,6045	0,0023	0,6137	0,0018
3	6	18	0,5966	0,0011	0,5944	0,0013	0,5965	0,0014	0,6018	0,0017	0,61	0,0019	0,6199	0,0015
3	5	15	0,6045	0,001	0,6022	0,0011	0,6043	0,0012	0,6096	0,0014	0,6178	0,0016	0,6281	0,0014
3	4	12	0,6166	0,0008	0,614	0,0009	0,6161	0,001	0,6215	0,0011	0,6298	0,0013	0,6403	0,0011
3	3	9	0,6369	0,0006	0,6339	0,0007	0,6359	0,0007	0,6414	0,0008	0,65	0,001	0,661	0,0008
3	2	6	0,6791	0,0004	0,6753	0,0004	0,6771	0,0005	0,6828	0,0006	0,6918	0,0007	0,7037	0,0006
2	11	22	0,5814	0,0018	0,5842	0,0018	0,589	0,0021	0,596	0,0021	0,6056	0,0026	0,6159	0,002
2	10	20	0,5838	0,0016	0,5866	0,0017	0,5915	0,0018	0,5986	0,0021	0,6081	0,0024	0,6188	0,0018
2	9	18	0,5869	0,0015	0,5897	0,0015	0,5945	0,0016	0,6016	0,0018	0,611	0,0021	0,622	0,0017
2	8	16	0,5907	0,0012	0,5935	0,0013	0,5983	0,0015	0,6055	0,0016	0,615	0,0018	0,6261	0,0015
2	7	14	0,5954	0,0012	0,5983	0,0012	0,6032	0,0013	0,6105	0,0015	0,6199	0,0017	0,6311	0,0013
2	6	12	0,6018	0,0009	0,6047	0,001	0,6097	0,0011	0,6168	0,0012	0,6264	0,0014	0,6378	0,0012
2	5	10	0,6108	0,0008	0,6136	0,0008	0,6187	0,0009	0,626	0,001	0,6356	0,0011	0,6472	0,0009
2	4	8	0,6243	0,0007	0,6272	0,0007	0,6324	0,0008	0,6397	0,0008	0,6495	0,001	0,6614	0,0008
2	3	6	0,6473	0,0005	0,6503	0,0005	0,6556	0,0006	0,6632	0,0006	0,673	0,0007	0,6852	0,0006
2	2	4	0,6957	0,0003	0,6987	0,0004	0,7043	0,0004	0,7122	0,0004	0,7224	0,0005	0,735	0,0004