



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MODELOS DE ADSORÇÃO IRREVERSÍVEL EM UMA DIMENSÃO

por

Leonardo Cavalcanti de Mélo

Dissertação 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 Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (Orientador-UFPE)

Prof. Francisco George Brady Moreira (DF – UFPE)

Prof. Sadhan Kumar Adhikari (IFT-UNESP/SP)

Recife - PE, Brasil
Abril - 2005



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Leonardo Cavalcanti de Mélo

MODELOS DE ADSORÇÃO IRREVERSÍVEL EM UMA DIMENSÃO

A Banca Examinadora composta pelos Professores Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (Presidente e Orientador), Francisco George Brady Moreira, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Sadhan Kumar Adhikari do Instituto de Física Teórica da Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho consideram o candidato:

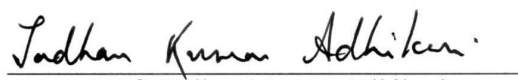
() Aprovado com Distinção

☒ Aprovado

() Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos vinte e oito dias do mês de abril de 2005.


Prof. Marcelo Andrade de F. Gomes
Presidente e Orientador


Prof. Sadhan Kumar Adhikari


Prof. Francisco George Brady Moreira

Aos que se dedicam ao ensino e à pesquisa
simplesmente por ser divertido.

Agradecimentos

Gostaria, primeiramente, de agradecer a meus pais por terem me dado a oportunidade de estudar e nunca por obrigação. Especialmente por me manterem no mesmo colégio por 11 anos e me apoiarem quando decidi fazer física. Também a toda minha família, pelo carinho e amor com que nos tratamos. Especialmente aos mais próximos, papai, mamãe, Déa, Su, Júnior e Duca, seus maridos, mulheres e filhos.

Quero agradecer também aos que, de alguma forma, me influenciaram a seguir por esse caminho. Minha tia Amyrthes, primeira cientista que conheci. Meus tios Zé e Gabriel que me apresentaram à tecnologia. Meus amigos de colégio e suas perguntas insistentes, especialmente Mário, Paulo, Akel, Rafael, Façanha, Marina, Brega, Caixão, Bruno, Felipe, Luiz, Gustavo e aos outros que não cabem aqui.

A meus avós por valorizarem tanto os estudos e o conhecimento.

A todos os amigos que fiz no Departamento de Física, por conversas sobre física, quase física, coisas interessantes e bobagem. Alguns amigos foram meu maior ganho nesses últimos anos. Eric Fol, Felipe Fernando, Bolinho, Pedro Hugo e Krishnamurti foram os mais próximos (em ordem temporal pra não ser injusto) e só tenho a agradecer a eles por terem o juízo meio desregulado.

A Cássia, pelo seu amor e dedicação. Também pela ajuda na revisão e correção disto.

Aos professores que me mostraram coisas surpreendentes, principalmente aqueles que estiveram mais de perto, Profs. Ricardo e Erimont.

Ao prof. Marcelo Gomes, pela paciência comigo, por todas as orientações durante esses anos e por espalhar por aí essa forma sem preconceito de ver as coisas que tanto me agrada.

Resumo

Este trabalho trata de modelos de adsorção molecular em uma dimensão. O principal foco está nas estruturas geradas através de adição de segmentos à reta onde a distribuição de tamanho de segmentos (s) é uma lei de potência $n(s) \sim s^{-\tau}$.

Para esse tipo de conjunto adsorvido à reta são calculados a taxa de ocupação assintótica e a dimensão dos conjuntos gerados após o processo para os vários valores do expoente τ . Também são tratados alguns aspectos gerais sobre a adsorção de outros conjuntos, como limites da taxa de ocupação e conjuntos cuja taxa de ocupação tende a zero. Como ilustração, o trabalho traz, em seu início, uma breve discussão sobre alguns problemas de empacotamento e adsorção diferentes do tratado no mesmo.

A adição do ingrediente “segmentos com comprimentos em várias escalas” faz com que o sistema se diferencie bastante dos sistemas gerados por adsorção onde os segmentos têm um tamanho característico. Os resultados obtidos mostram forte dependência das quantidades medidas com o tamanho do sistema, bem como comportamento assintótico atípico, na maioria dos casos estudados, inclusive para o valor calculado da dimensão do conjunto.

Abstract

This work discusses packing problems associated with adsorption models in 1 dimension. Our main focus is in structures generated by adsorption of segments to the line where the segments can't overlap. The relation between the number of segments, $n(s)$, and the size s is a power law, given as $n(s) \sim s^{-\tau}$. This kind of model can be used to describe adsorption of molecules of many sizes, like polymers, in a wire (the line).

Asymptotic occupation fractions and fractal dimension of the sets generated by random addition of segments were found and some general aspects as e.g. occupation limits and sets which have zero density in the thermodynamical limit were studied. In its beginning, the work brings a small and general discussion about packing and adsorption known problems.

The results show that the addition of segments of many sizes creates effects very different from the addition of modisperse segments. It is found a strong dependence of the measured quantities with the line size, including the fractal dimension, and an atypical asymptotic behavior of the occupation fraction.

Sumário

Introdução	2
1 Alguns Problemas de Empacotamento	3
2 Adsorção	7
2.1 Definição do problema de adsorção irreversível de segmentos escalantes e das regras de seleção	8
3 Adsorção Irreversível Privilegiando os Segmentos <i>Menores</i>	10
3.1 Alguns casos onde a ocupação final é zero	10
3.2 Resultados numéricos para a ocupação média	15
3.3 Contagem por caixas e estimativas da dimensão de conjuntos gerados por adsorção	19
4 Adsorção Irreversível Privilegiando os Segmentos <i>Maiores</i>	23
4.1 Resultados numéricos para a ocupação média	23
4.2 Adsorção de segmentos de dois tamanhos diferentes	24
4.3 Aproximação de campo médio para calcular um valor máximo da ocupação	29
5 Adsorção de Segmentos com Regras Intermediárias	32
6 Conclusões	35
Bibliografia	37

Introdução

O objetivo deste trabalho é compreender melhor os conjuntos gerados pela adição aleatória de segmentos à reta. Tais conjuntos são protótipos de sistemas físicos que se baseiam na adsorção irreversível de moléculas e apresentam como principal interação entre elas a auto-exclusão.

Outros trabalhos foram feitos nesse sentido, mas a maioria deles focando em sistemas onde os segmentos a serem adsorvidos tinham sempre o mesmo tamanho ou um pequeno conjunto de tamanhos disponíveis. Veremos a seguir que a adição de segmentos de tamanhos em várias escalas diferentes gera efeitos normalmente não encontrados nos casos de poucos tamanhos de segmentos, mesmo para o caso costumeiramente mais simples de sistemas em uma dimensão.

O primeiro capítulo traz uma pequena discussão geral sobre problemas de empacotamento. O capítulo seguinte trata de alguns problemas de adsorção e traz os detalhes do problema a ser tratado com mais cuidado nos capítulos seguintes. Finalmente, os capítulos 3, 4 e 5 tratam do problema de adsorção de segmentos de diferentes tamanhos. O capítulo 3 contém os resultados referentes aos sistemas de baixa ocupação final onde são adicionados inicialmente os segmentos de tamanho menor; há casos inclusive onde a ocupação final é zero, como veremos nesse capítulo. O capítulo 4 trata do caso oposto onde damos preferência aos segmentos maiores e obtemos taxas de ocupação máximas para cada distribuição de segmentos. Por último, vem o capítulo que trata dos casos intermediários onde existem sorteios entre os segmentos para escolher aqueles adsorvidos.

Capítulo 1

Alguns Problemas de Empacotamento

Conhecer a estrutura geométrica de um sistema a ser estudado com mais detalhe costuma ser essencial para a melhor compreensão do comportamento do mesmo. É comum basear-se em problemas de empacotamento para modelar sistemas físicos onde um conjunto de partículas é fortemente confinado numa região limitada do espaço até a energia de interação entre elas ser bem maior que as outras energias envolvidas no sistema. Isso acontece sobretudo quando as partículas podem ser tratadas classicamente. Esse tipo de modelo tem sido usado extensivamente na física do estado sólido na descrição de estruturas cristalinas periódicas.

Tais problemas costumam procurar o arranjo de um certo conjunto de objetos que, sem sobreposição dos mesmos, minimiza a área limitada por uma envoltória. Por exemplo, qual é o arranjo de 3 círculos de mesmo raio que minimiza a circunferência que circunscreve os mesmos? Neste caso os círculos são tratados como discos rígidos e não podem se sobrepor, mas apenas se tocar.

É evidente a importância econômica de tais problemas quando aplicados para otimizar corte de placas (em 2D) ou de blocos (em 3D). Sabendo qual é a melhor forma de arranjar em 3 dimensões um conjunto de peças a ser cortado em um bloco de metal é possível minimizar o tamanho do bloco, temos assim, o menor desperdício possível. Podemos também determinar a menor caixa onde pode ser embalado um conjunto de peças, economizando assim na embalagem, no transporte, etc.

A solução de problemas de empacotamento em apenas uma caixa e em uma di-

mensão é trivial pois basta arrumar um após o outro na reta os segmentos a serem empacotados para chegar à resposta, não sendo importante a ordenação dos mesmos. Mas também se pode perguntar sobre o empacotamento de um conjunto de segmentos de tamanhos diferentes em várias caixas do mesmo tamanho. Qual é o menor número de caixas de um dado tamanho onde distribuir todos os segmentos? Esse problema aparece em nosso cotidiano quando na necessidade de se agendar um conjunto de tarefas no menor número de dias ou embalar correspondência em caixas de peso limitado. É evidente o caráter combinatorial do mesmo e que a obtenção da resposta exata pode levar a tempos excessivamente grandes quando a quantidade de segmentos cresce. É então necessária a criação de algoritmos que nos dão uma resposta aproximada em tempo hábil. O conhecimento de algoritmos que respondem aproximadamente [1] a essa questão tem ajudado bastante no desenvolvimento de programas que geram aproximações de empacotamentos ótimos em dimensões maiores.

Já em duas dimensões chega-se a problemas bastante complexos onde ainda não é possível determinar, na maioria dos casos, qual o empacotamento ótimo. Um programa ideal teria como entrada um conjunto de objetos bidimensionais e o formato da caixa que os conteria e como saída a configuração que minimiza o tamanho da caixa. O presente estado de desenvolvimento de programas que otimizam o empacotamento de objetos de formas diversas encontra-se muito distante desse limite ideal e a eficiência de tais programas é, na maioria dos casos, similar à eficiência de um humano na procura de aproximações da configuração ótima [2].

Mesmo no caso mais simples de figuras idênticas a busca por configurações ótimas não tem sido trivial. Para o caso de círculos no plano infinito Gauss mostrou que o empacotamento em forma hexagonal é a rede periódica que maximiza a ocupação. A prova de que a rede hexagonal maximiza a ocupação do empacotamento de discos de forma geral aparece apenas em 1940 [3].

Talvez o problema de empacotamento mais conhecido seja referente a esferas em 3D. Se, dada uma esfera base, tenta-se achar o máximo número de esferas de igual tamanho que podem tangenciá-la ao mesmo tempo sem sobreposição, encontra-se o valor máximo de 12 esferas. Se o procedimento é repetido indefinidamente, colocando 12 esferas em volta de cada uma já existente a configuração resultante é uma rede cúbica de corpo centrado. Foi conjecturado por Kepler, em 1611, que

esse arranjo maximiza a ocupação do espaço com esferas de mesmo tamanho. Em 1998, Thomas C. Hales anunciou ter provado essa conjectura de Kepler em uma série de artigos [4]. Tal prova tem sido analisada nos últimos anos pela comunidade matemática e até o presente momento não houve qualquer objeção à mesma.

São igualmente comuns problemas de preenchimento, ou seja, problemas de empacotamento que preenchem totalmente a região utilizada, chegando a uma taxa de empacotamento de 100% , como no jogo oriental de Tangran, onde temos um conjunto de peças diferentes para formar um quadrado cheio com elas. Sabemos, por exemplo, que dentre os polígonos regulares apenas triângulos, quadrados e hexágonos são capazes de preencher o plano.

Também é possível procurar qual é o arranjo de um conjunto de objetos totalmente rígidos o qual gera uma estrutura rígida a forças de compressão e com uma densidade de empacotamento mínima. Esse último problema é muito importante no projeto de novos materiais leves e resistentes à compressão. Estruturas rígidas, quando os objetos a serem arrumadas são discos, são estruturas onde todos os discos presentes são tocados por pelo menos 3 outros, mas os pontos de tangência não podem estar todos num mesmo lado do disco, se dividido por qualquer diâmetro. Se os discos forem todos de igual tamanho, o problema não foi resolvido exatamente, mas a estrutura rígida de menor densidade já encontrada gerada com discos tem aspecto bastante interessante [5].

Voltando aos problemas com altas taxas de ocupação, ainda não mencionamos os problemas de empacotamento aleatório do espaço. Esses problemas, diferentemente dos problemas de maximizar a ocupação se referem às estruturas geradas quando o conjunto de objetos que queremos empacotar é distribuído aleatoriamente no espaço e os objetos são dispostos até não poderem mais se mover devido ao contato com os vizinhos. O empacotamento de compras no supermercado se dá dessa forma quando um empacotador desajeitado joga as compras aleatoriamente no saco, sem atenção. Obviamente consegue colocar menos compras em cada saco, comparando-se ao caso onde ele arrumaria as compras com cuidado, otimizando a taxa de empacotamento. No final ele acaba gastando mais sacos de compras (em média) se não arrumar com cuidado.

Em algumas situações onde os entes a serem empacotados já o estão aleatoriamente ou quando não é possível, ou interessante, empacotá-los da forma ótima o

modelo de empacotamento aleatório é bastante útil para, dado um volume, estimar a quantidade de objetos que o preenche. Um caso simples disso seria no transporte de grãos onde o empacotamento ótimo é praticamente impossível e a taxa de ocupação é semelhante à do empacotamento aleatório. Se soubermos o volume de carga de um caminhão poderemos estimar a massa de soja, por exemplo, que ele pode transportar mas, para isso, precisaremos saber, além da densidade do grão de soja, a taxa de ocupação do espaço decorrente do empacotamento aleatório de grãos de soja.

A tabela 1.1 traz valores da fração de empacotamento para alguns exemplos citados aqui. Vemos que as frações de empacotamento diminuem quanto maior é a dimensão do espaço onde o sistema está embebido. Voltando ao carregamento de soja, se os grãos são aproximados como pequenas esferas chega-se à conclusão que se for possível arrumá-los da forma ótima, aproximadamente 13.5% do espaço poderá ser economizado, em comparação com o empacotamento aleatório.

	exato	aprox.
Segmentos na Reta	1	
Círculos		
rede hexagonal	$\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$	0,9069
empacotamento aleatório		0,82
rede quadrada	$\frac{\pi}{4}$	0,7854
rígida mínima	$(7\sqrt{3} - 12)\pi$	0,3907
Esferas		
rede cúbica de face centrada	$\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$	0,7405
aleatório		0,64
rede cúbica	$\frac{\pi}{6}$	0,5236
rígida mínima		0,0555

Tabela 1.1: Frações de Empacotamento [6] .

Uma outra forma de empacotar as coisas é sorteando uma posição no espaço e adicionando cada objeto nessa posição fixa. Essa forma de empacotar será tratada no capítulo seguinte e, apesar da aparente semelhança, difere bastante do empacotamento aleatório.

Capítulo 2

Adsorção

A adsorção de partículas em uma superfície acontece quando partículas, inicialmente livres, se prendem à superfície. Os modelos comumente usados para esse tipo de fenômeno baseiam-se na adição de partículas sorteadas em um reservatório e colocadas em posições aleatórias da superfície. Para modelar certos fenômenos físicos é interessante adicionar diversos ingredientes ao modelo básico. Esses ingredientes são, por exemplo, interações entre as partículas já adsorvidas e as seguintes, privilegiando ou dando menos chance de preenchimento dos espaços mais próximos às partículas já adsorvidas; adição de movimento limitado à superfície das partículas já adsorvidas; possibilidade de reversibilidade da adsorção, dando chance às partículas já adsorvidas se soltarem. Mas o modelo mais simples e comum trata da adsorção irreversível, onde uma vez presa a uma posição da superfície a partícula continua em sua posição indefinidamente. O "gás" a ser adsorvido pode trata-se de qualquer conjunto de partículas e o substrato pode ser de qualquer dimensão e também pode ser contínuo ou uma rede discreta.

É possível se criar uma infinidade de variantes de problemas, mas este trabalho se refere mais precisamente à adição aleatória irreversível de segmentos de diferentes tamanhos na reta, ou seja, da adsorção irreversível de um gás de partículas de diferentes tamanhos em um fio muito fino. As únicas interações importantes num modelo como este são as interações de auto-exclusão, as quais fazem com que uma partícula não possa se sobrepor a uma já adsorvida e a interação entre as partículas e a superfície.

A corrida entre as partículas menores e maiores é definida por apenas um parâmetro,

a relação entre a energia térmica das partículas a serem adsorvidas e sua energia de interação com a superfície. Para temperaturas grandes, temos um domínio das partículas menores, as quais têm maior probabilidade de chegar à superfície devido à sua maior velocidade térmica. Já para temperaturas baixas (em relação à energia de interação) temos uma predominância dos segmentos maiores, pois estes têm interação maior com a superfície e são atraídas até ela com mais facilidade. O comportamento semelhante ao primeiro caso é tratado no cap. 3, enquanto o último é tratado no cap. 4. Os casos intermediários aparecem no cap. 5.

Como foi dito no capítulo anterior, a adsorção irreversível difere grandemente do que se chama de empacotamento aleatório. Os modelos utilizados para calcular o volume de um empacotamento aleatório de esferas rígidas, por exemplo, se utilizam de um *ensemble* de configurações de equilíbrio térmico a temperatura zero. A forma de achar o volume de empacotamento é observando que a pressão diverge para volumes infinitesimalmente menores que o volume de empacotamento e é finita logo antes. Assim, um empacotamento aleatório de segmentos de igual tamanho numa reta tem, como configurações possíveis, todas aquelas onde os segmentos se tocam (pressão diverge) e para todas elas a taxa de empacotamento é 1 se a soma dos comprimentos dos segmentos for igual ao comprimento da reta. Já no caso da adição aleatória de segmentos de igual tamanho à reta, uma vez presente um buraco de tamanho menor que o segmento a ser adicionado, esse não poderá mais ser ocupado. Se tentarmos adicionar segmentos indefinidamente à reta, chegaremos a uma configuração onde todos os buracos são menores que o tamanho dos segmentos adsorvidos, a ocupação média desse conjunto é próxima a 0.74 [7]. A evolução temporal da taxa de ocupação para a adição aleatória de segmentos de mesmo tamanho (monodispersos) também foi calculada com sucesso [8] e este trabalho trata, basicamente, de uma variação desse problema para o caso de diferentes tamanhos de segmentos.

2.1 Definição do problema de adsorção irreversível de segmentos escalantes e das regras de seleção

Inicialmente temos um segmento de reta de comprimento L (caixa) que será preenchido com segmentos menores retirados de um reservatório. A distribuição de

tamanho dos segmentos do reservatório é uma lei de potência:

$$n(s) = C \cdot s^{-\tau}, \quad (2.1)$$

onde $n(s)$ (arredondado para baixo) é o número de segmentos de tamanho s contidos no reservatório, sendo s é uma variável discreta. Temos também que $C = s_{max}^\tau$ onde s_{max} é o tamanho do maior segmento contido no reservatório ($n(s_{max}) = 1$). O valor de L é escolhido de forma que seja igual à soma dos comprimentos de todos os segmentos inicialmente no reservatório, ou seja:

$$L = \sum_{s=1}^{s_{max}} s \cdot n(s) = s_{max}^\tau \cdot \sum_{s=1}^{s_{max}} s^{1-\tau} \quad (2.2)$$

É então selecionado um segmento do reservatório e esse segmento é colocado na caixa numa posição aleatória. A caixa é uma caixa contínua e com condições de contorno periódicas. É sorteado um valor real qualquer, entre 0 e L , onde colocamos o centro do segmento adicionado. Caso se tente colocar o segmento numa posição da caixa onde ele se sobreponha a um outro já existente, ele é descartado e não pertence mais ao reservatório ou à caixa. Caso contrário, ele sai do reservatório e vai para a caixa. É então escolhido outro segmento do reservatório e assim por diante, até o último. Existem várias regras possíveis para determinar qual é a ordem de escolha dos segmento do reservatório mas, uma vez definida essa regra a evolução do sistema está completamente definida.

No texto a seguir abordaremos as seguintes regras:

1. *Pequenos Primeiro*

Os segmentos menores são escolhidos primeiro do reservatório.

2. *Grandes Primeiro*

Os segmentos maiores são escolhidos primeiro do reservatório.

3. *Processos intermediários*

Os segmentos são sorteados do reservatório. O peso no sorteio de um segmento depende de seu comprimento. Esse caso inclui o caso totalmente aleatório onde não há peso no sorteio e todos os segmentos têm a mesma chance de escolha e o caso difusivo onde o peso no sorteio de um segmento de tamanho s é proporcional a $\frac{1}{s}$.

Capítulo 3

Adsorção Irreversível Privilegiando os Segmentos *Menores*

3.1 Alguns casos onde a ocupação final é zero

Quando a regra de seleção corresponde a escolher sempre o menor segmento presente no reservatório há situações em que a ocupação final é muito pequena. Isso ocorre porque um grande número de segmentos pequenos entra inicialmente na caixa. Quanto maior o número de segmentos adsorvidos, menor o tamanho médio dos buracos presentes na caixa. Assim um grande número de segmentos pequenos adsorvidos gera buracos pequenos, impedindo a entrada dos segmentos maiores seguintes.

Nesta seção faremos algumas aproximações para calcular a ocupação final, levando em conta apenas a interação entre os segmentos de tamanho maior que 1 com os segmentos de tamanho 1. O número de segmentos de tamanho 1 é $n(1) = s_{max}^\tau$. A fração de ocupação correspondente a um sistema onde todos os segmentos de tamanho 1 possam entrar é $\rho_1 = n(1)/L$. Temos também que:

$$L = \sum_{s=1}^{s_{max}} \left(\frac{s_{max}}{s}\right)^\tau \cdot s = s_{max}^\tau \cdot \sum_{s=1}^{s_{max}} s^{1-\tau} \quad (3.1)$$

Quando s_{max} tende a infinito temos que o somatório no último termo é a definição da função zeta de Riemann, ou seja:

$$L = s_{max}^\tau \cdot \zeta(\tau - 1) \quad (3.2)$$

Para $\tau < 1$ é verdade que:

$$1 + \int_2^{s_{max}+1} s^{1-\tau} ds \leq \sum_{s=1}^{s_{max}} s^{1-\tau} \leq 1 + \int_1^{s_{max}} s^{1-\tau} ds \quad (3.3)$$

O mesmo pode ser feito para o caso $\tau > 1$. Neste caso temos as mesmas desigualdades acima com os sinais de menor trocados por maior. Os gráficos da figura 3.1 mostram as áreas referentes às integrais e ao somatório. Podemos observar que na subfigura (a) a linha tracejada fica por cima das colunas, enquanto na subfigura (b) ocorre o inverso, por isso ocorre a inversão das desigualdades na eq. 3.3 em $\tau = 1$.

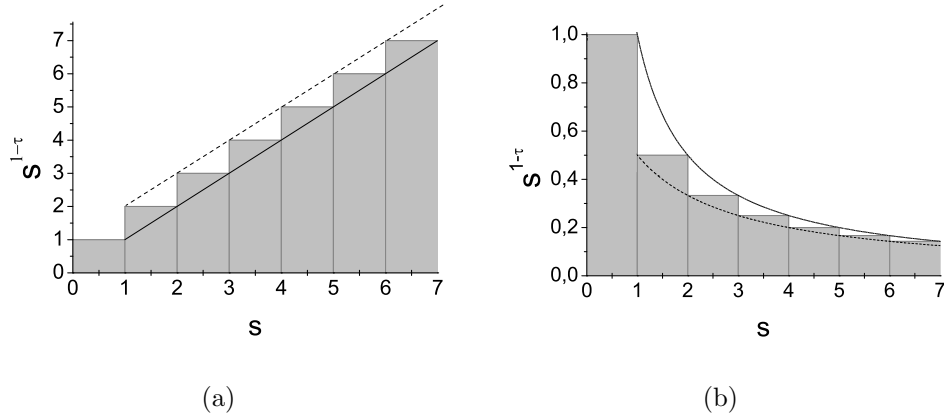


Figura 3.1: Gráficos ilustrando a eq. 3.3. Em cada subfigura estão presentes as áreas referentes ao somatório (colunas), lado direito (linha contínua), e esquerdo (linha pontilhada) da eq. 3.3. A subfigura (a) representa o caso $\tau = 0$ e a (b) $\tau = 2$.

Para que $L \rightarrow \infty$ precisamos de $s_{max} \rightarrow \infty$ também. Utilizando as desigualdades acima chegamos às seguintes conclusões sobre o comportamento assintótico de ρ_1 quando $L \rightarrow \infty$:

$$\tau < 2 \Rightarrow \rho_1(L \rightarrow \infty) \sim (2 - \tau) s_{max}^{\tau-2}$$

$$\tau = 2 \Rightarrow \rho_1(L \rightarrow \infty) \sim [\ln(s_{max})]^{-1}$$

$$\tau > 2 \Rightarrow \rho_1(L \rightarrow \infty) \rightarrow K(\tau) = \frac{1}{\zeta(\tau-1)}$$

$K(\tau)$ é uma função maior que 0 e menor que 1 e só depende de τ . $\zeta(x)$ é a função zeta de Riemann que converge para $x > 1$, ou seja, para $\tau > 2$. Temos que para o caso $\tau > 2$ os segmentos de comprimento 1 significam uma fração finita da massa total L . Mas se tentamos adicionar a uma reta um conjunto de segmentos de mesmo tamanho com massa proporcional a L , ao final do processo temos uma fração de ocupação diferente de zero. Assim, se tentarmos adicionar apenas os segmentos de tamanho 1, teremos uma ocupação final diferente de zero para todos os valores de $\tau > 2$.

Já nos casos em que $\tau \leq 2$ a fração de massa dos segmentos de tamanho 1 tende a zero, quando $L \rightarrow \infty$. Se os segmentos que entram na caixa ficarem muito afastados, ou seja, se o tamanho dos buracos for muito maior que 1, a probabilidade do segmento a ser adicionado na sequência cair sobre um outro é proporcional a ρ_1 . Como $\rho_1 \xrightarrow{L \rightarrow \infty} 0$, a probabilidade de um segmento de tamanho 1 cair sobre outro é nula. Ao final da adição dos segmentos de tamanho 1, temos então $n(1)$ segmentos a uma distância média $L/n(1)$, distância essa que é maior quanto maior for L e é muito maior que 1 para L grande. A distribuição de buracos resultante é equivalente à adição aleatória de $n(1)$ pontos a uma reta de tamanho L .

Podemos estimar o comportamento do comprimento do maior buraco existente na caixa após adicionados $n(1)$ segmento de tamanho 1 (ou pontos) para o caso de $\tau \leq 2$. Para fazer isso utilizamos o fato de que a distribuição de tamanhos s de espaços vazios resultante da adição de n pontos, $q(s)$, aproxima-se de uma distribuição de Poisson para n muito grande [10].

$$q(s) = \rho^2 \cdot \exp(-s \cdot \rho) \quad (3.4)$$

Se sortearmos um conjunto R de composto n espaços vazios da distribuição $q(s)$, a probabilidade de não obtermos nenhum dos segmentos com tamanho maior que M é:

$$P(\max(R) < M) = (1 - \int_M^\infty q(s)ds)^n = [1 - \rho \exp(-M\rho)]^n \quad (3.5)$$

Para n grande, temos que a mediana de M , M^* , é dada por:

$$P(\max(R) < M^*) = \frac{1}{2} \approx 1 - \frac{\rho n}{\exp(M^* \rho)} \Rightarrow M^* \approx 2 \frac{L}{n} \log n \quad (3.6)$$

Lembrando que n é o número de pontos adicionados à reta, ou seja, $n(1) = n$, então:

$$M^* \approx 2 \frac{L}{n(1)} \log n(1). \quad (3.7)$$

Agora basta adicionar todos os segmentos maiores que 1 e menores que M^* para encontrar um limitante superior para $\rho(\tau)$ nos casos onde $\tau \leq 2$.

$$\rho(\tau) \leq \frac{1}{L} \cdot \left[\sum_{s=1}^{M^*} (s \cdot n(s)) \right] \quad (3.8)$$

Aqui podemos utilizar as mesmas desigualdades mencionadas anteriormente e substituir o somatório por uma integral.

$$\tau > 1 \Rightarrow \rho(\tau) \leq \frac{1}{L} \cdot [n(1) + \int_1^{M^*} s \cdot n(s) ds] = \rho_1(\tau) + \frac{s_{max}^\tau}{L} \cdot \left[\int_1^{M^*} s^{1-\tau} ds \right] \quad (3.9)$$

$$\tau < 1 \Rightarrow \rho(\tau) \leq \rho_1(\tau) + \frac{s_{max}^\tau}{L} \cdot \left[\int_2^{M^*+1} s^{1-\tau} ds \right] \quad (3.10)$$

Podemos substituir ρ_1 pela função já calculada anteriormente que só depende de s_{max} . Fazendo isso para o caso $1 < \tau < 2$ e lembrando que $n_1 = s_{max}^\tau$, chegamos a:

$$\rho(\tau) \leq \rho_1 \cdot \left[1 + \int_1^{M^*} s^{1-\tau} ds \right] = (1 - \tau) s_{max}^{\tau-2} + \left(\frac{M^*}{s_{max}} \right)^{\tau-2} \quad (3.11)$$

Utilizando a eq. 3.7 podemos chegar à dependência de M^* com s_{max} no caso $\tau < 2$:

$$M^* \sim \frac{2\tau}{2-\tau} s_{max}^{2-\tau} \log(s_{max}) \quad (3.12)$$

substituindo esse resultado em 3.11 e cancelando o primeiro termo que vai a zero quando $L \rightarrow \infty$ ficamos com a seguinte expressão:

$$\rho(\tau) \lesssim \left\{ \left[\frac{2\tau}{2-\tau} \log(s_{max}) \right] s_{max}^{-(\tau-1)} \right\}^{2-\tau} \quad (3.13)$$

A expressão acima também é válida para $\tau \leq 1$, como pode ser checado utilizando a eq. 3.10, e tende a zero quando $1 < \tau < 2$. Se fizermos o mesmo para os extremos $\tau = 1$ e $\tau = 2$, chegaremos aos seguintes limitantes para o valor de $\rho(\tau)$:

$$\begin{aligned} \rho(\tau = 1, L \rightarrow \infty) &\lesssim 2\tau \cdot \ln(s_{max}) \\ \rho(\tau = 2, L \rightarrow \infty) &\lesssim \ln[\ln(s_{max})] / \ln(s_{max}) \end{aligned}$$

Apenas a segunda expressão tende a zero quando $s_{max} \rightarrow \infty$. Temos então um intervalo para o expoente τ onde a ocupação final é zero, $1 < \tau \leq 2$. Isso ocorre pois, nesse caso, os segmentos pequenos ($s = 1$) têm soma das massas desprezíveis (em comparação com L) e estes segmentos, sendo em grande quantidade, criam buracos pequenos, impedindo a entrada dos segmentos maiores. No caso $\tau < 1$ temos menos segmentos pequenos e nos buracos formados por eles cabem os segmentos maiores. Já no caso $\tau > 2$ os próprios segmentos pequenos têm massa total que é fração de L .

Abaixo temos um resumo qualitativo dos resultados desta seção:

- $\tau \leq 1$ Os segmentos pequenos têm massa desprezível e não necessariamente atrapalham completamente a entrada dos maiores.
- $1 < \tau \leq 2$ Os segmentos pequenos têm massa desprezível mas atrapalham completamente a entrada dos maiores, acarretando numa ocupação final nula.
- $\tau > 2$ Os segmentos pequenos têm massa significativa e contribuem com a fração de ocupação final.

3.2 Resultados numéricos para a ocupação média

Para estimar os valores das ocupações médias resultantes de processos de adsorção de segmentos escalantes fizemos algumas simulações. Nosso principal objetivo era obter a dependência da ocupação com o expoente τ , especialmente no limite termodinâmico onde a caixa é muito grande ($L \rightarrow \infty$).

As simulações foram feitas com caixas de diversos tamanhos, todas elas com condições de contorno periódicas. Sempre era escolhido o menor segmento disponível no reservatório e sorteada a posição do início do mesmo na caixa. Caso não houvesse outra extremidade (início ou final de segmento) já guardada na lista de segmentos que estivesse entre os extremos do próprio segmento a ser adicionado, esse entraria na caixa e suas extremidades eram guardadas na lista. Caso contrário ele seria descartado. O processo continua até que acabem os segmentos do reservatório. Os números guardados na lista de segmentos eram pontos flutuantes entre zero e L .

São feitas repetidas simulações para valores fixos de L e τ . As ocupações são guardadas e é calculada uma média das mesmas. As repetições param quando o valor do intervalo de confiança referente à média se torna menor que 0.002, para um nível de confiança de 95%. Tudo é repetido então para outros valores de L e τ .

Na figura 3.2 vemos os vários valores das ocupações, em função de τ , para vários tamanhos de caixa distintos. Como o valor da ocupação varia muito lentamente com L , os valores escolhidos para L cobrem diversas décadas. Mesmo chegando a $L = 10^6$, os valores das ocupações não se encontram suficientemente próximos dos valores para os quais os mesmos devem convergir. A convergência só se dá rapidamente longe da janela de $1 < \tau < 2$, especialmente para valores de τ próximos de 0.5 ou $\tau > 3$.

O caso $\tau \rightarrow \infty$ apresenta uma convergência bastante rápida. Como quanto maior o expoente τ maior a concentração de segmentos pequenos, este caso corresponde a todos os segmentos serem do menor tamanho ($s = 1$), ou seja, à distribuição monodispersa. Nesse limite não importa a regra de escolha dos segmentos pois se todos os segmentos têm o mesmo tamanho não há ordenação a escolher. Teremos então todas as regras de seleção levando ao mesmo valor e todos os gráficos para $L \rightarrow \infty$ assintotam a linha $\rho = 0,47142..$ para τ grande.

No caso de adsorção de quadrados de mesmo tamanho no plano e infinitas tenta-

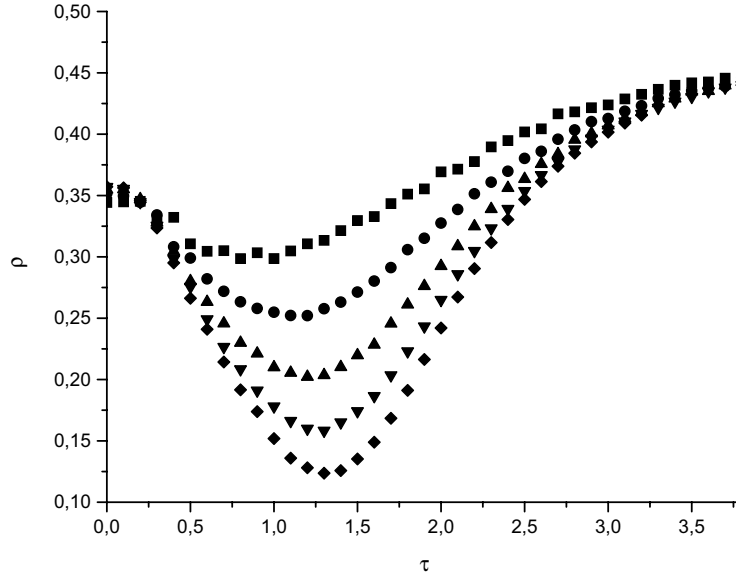


Figura 3.2: Gráfico da fração final de empacotamento, ρ , em função do expoente τ , eq. 2.1, médias entre várias simulações, como descrito no texto, para $L = 10^2$ (■), $L = 10^3$ (●), $L = 10^4$ (▲), $L = 10^5$ (▼), $L = 10^6$ (◆)

tivas para cada quadrado, também temos uma fraca dependência com L e resultados bastante próximos do valor de convergência, mesmo com áreas da ordem de apenas 16 vezes maior que a área do quadrado unitário [9]. Esse é o caso da grande maioria dos trabalhos anteriores onde os sistemas apresentam pouca dependência entre a ocupação média e o tamanho da caixa.

Nos capítulos seguintes veremos que a propriedade de lenta convergência da ocupação média por várias ordens de grandeza de L é uma característica bem marcante da região próxima a $1 < \tau < 2$, característica bastante incomum entre os problemas de adsorção.

Para estimar os valores de $\rho(\tau)$ no limite termodinâmico fizemos algumas extrapolações. Seguindo as aproximações da seção 3.1 temos que pelo menos dentro da lacuna $1 < \tau < 2$ a ocupação deve se comportar da seguinte forma $\rho \sim L^{-\alpha}[\log(L)]^\beta$. Assim o valor da ocupação é fortemente dependente de L na forma de uma lei de potência. Como aproximação, estendemos isso para qualquer valor de τ ; mas como não esperamos que todos os valores de ocupação convirjam para zero, adicionamos

uma constante. A função usada para a extrapolação foi então,

$$\rho(\tau, L) = A(\tau) + BL^{-\alpha}. \quad (3.14)$$

Mas o principal motivo para a escolhermos é que ela obteve bons resultados como ajuste dos pontos medidos, como se vê na figura 3.3 . São atribuídos então os valores de $A(\tau)$ a $\rho(\tau, \infty)$ como extrapolações.

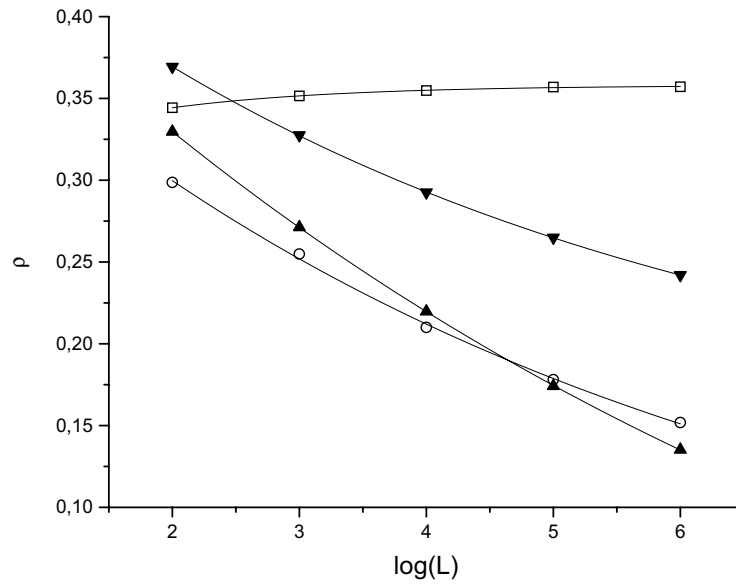


Figura 3.3: Gráfico da fração de ocupação, ρ , em função do logaritmo (na base 10) do comprimento da caixa, L , para diversos. As curvas contínuas representam os ajustes por lei de potência mais constante, como descrito na eq. 3.14.

Nos capítulos seguintes tivemos problemas com as extrapolações que convergem como lei de potência, pois em alguns casos obtivemos um comportamento de ρ aproximadamente da forma $\rho(L) \sim A_1 - \log(L)$, ou seja, ainda bastante longe de um comportamento assintótico na região observada. Além do mais, um ajuste de tal função por uma lei de potência mais constante não converge. Em alguns casos, esse comportamento segue até L da ordem de 10^8 , o qual é próximo do limite do tamanho das simulações que utilizamos. Adotamos então como extrapolação alternativa o seguinte método: para cada valor de τ é feito um ajuste da função $\rho(x = 1/\log(L))$ da forma

$$\rho(x) = c_0 + c_1x + c_2x^2 \quad (3.15)$$

e o valor de c_0 é atribuído ao valor da extrapolação. Esse ajuste será utilizado como extrapolação para os valores de ρ em praticamente todos os casos citados a partir daqui, para que seja evitado o problema de convergência.

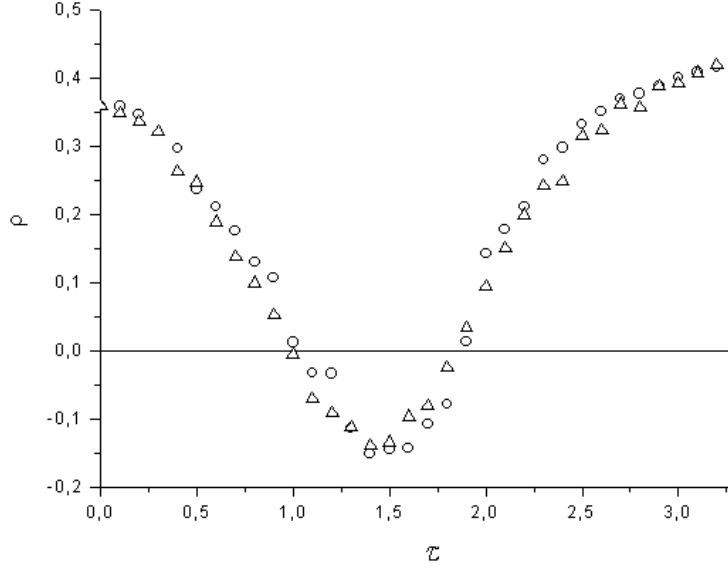


Figura 3.4: Gráfico do valor assintótico ($L \rightarrow \infty$) da ocupação final em função do expoente τ , eq. 2.1, para os ajustes com lei de potência (o), eq. 3.14, e polinomial ($\triangle$), eq. 3.15.

A figura 3.4 ilustra os resultados obtidos com as duas extrapolações. Os pontos das duas curvas são muito semelhantes, inclusive no provável erro provocado pelas extrapolações que faz com que o gráfico se aproxime de zero por volta de $\tau = 1,85$, onde o valor calculado na seção 3.1 é $\tau = 2,00$.

Também temos o problema de os valores dentro da lacuna convergirem para números negativos. Esse fato se dá possivelmente por não termos alcançado ainda o comportamento assintótico da curva $\rho(L)$ que provavelmente só se dá para valores muito elevados de L , longe dos valores que conseguimos utilizar para as simulações.

Apesar das limitações citadas, o gráfico da figura 3.4 mostra muito bem a lacuna esperada em $\rho(\tau, \infty)$ e os valores das extrapolações são bastante confiáveis não muito perto dos dois pontos de transição. Obtemos assim uma região onde um grupo de partículas pequenas entope a caixa, não permitindo que as maiores entrem e a massa

total dessas partículas já adsorvidas é desprezível em relação ao tamanho da caixa. Tal fato aconteceria mesmo se a cada partícula fossem dadas infinitas chances de tentar entrar na caixa mas se continuássemos a privilegiar as partículas menores.

Nesse último gráfico 3 valores do expoente τ são particularmente significativos pois representam distribuições de tamanhos de segmentos com comportamentos assintóticos iguais a distribuições estáveis que podem ser escritas por funções simples. São eles $\tau = 1$ que representa o possível início da região de ocupação zero e tem o comportamento assintótico da distribuição Lognormal, $\tau = 3/2$ onde possivelmente a ocupação tende a zero mais rapidamente e tem o comportamento assintótico da distribuição Unilateral e, finalmente, $\tau = 2$ onde está a transição entre a região de ocupação zero e a região seguinte e tem o comportamento assintótico da distribuição Lorentziana.

3.3 Contagem por caixas e estimativas da dimensão de conjuntos gerados por adsorção

Uma característica muito importante na determinação da estrutura de um conjunto geométrico é sua dimensão. Uma forma de mensurar a dimensão de um conjunto é medir a massa acumulada do mesmo. É fixado um ponto e é calculada a massa do ponto até uma certa distância r do mesmo. Se a massa acumulada escalar da forma $M(r) \sim r^D$ diz-se que a dimensão daquele conjunto é D . Assim, todo conjunto que tem uma densidade constante no espaço em que está embebido, tem a dimensão daquele espaço. Por exemplo, para um círculo de densidade σ fixar-se o ponto central para achar $M(r) = \sigma\pi r^2$ e a dimensão daquele conjunto é $D = 2$.

No caso dos conjuntos gerados por adsorção, para todos os casos onde temos uma ocupação média tendendo a uma constante, pode-se escrever $M(r) \sim r^1$ e a dimensão desses conjuntos é $D = 1$. Os únicos casos que não se enquadram nesses termos são os conjuntos onde a densidade tende a zero no limite $L \rightarrow \infty$. Como esses conjuntos estão embebidos numa reta ($D = 1$) temos que sua dimensão é necessariamente $D \leq 1$, porém é possível o aparecimento de alguma estrutura fractal, ou seja, com D não inteiro, dentre os empacotamentos com $1 < \tau < 2$. Para esses casos foram feitas estimativas da dimensão do conjunto através de outro método, a contagem por caixas.

Para estimar a dimensão de um conjunto através de contagem por caixas basta dividir o espaço no qual ele está embebido em caixas, tipicamente cubos, de igual tamanho e contar quantas caixas têm algum conteúdo. Variando-se o lado do cubo, ϵ , descobrimos a relação entre a quantidade de cubos com algum conteúdo, $N(\epsilon)$, e o tamanho do lado do cubo. Se essa relação for uma lei de escala, a dimensão D do conjunto é determinada por:

$$N(\epsilon) \sim \epsilon^{-D} \quad (3.16)$$

Assim, se é mostrado num gráfico 'log-log' $N(\epsilon)$ em função de ϵ , é possível estimar o valor da dimensão do conjunto apenas com a inclinação da reta, se o gráfico for uma reta. A figura 3.5 traz a citada relação apenas com algumas alterações. Nessa figura é mostrada a relação de $N(\epsilon) \cdot \epsilon/L$ com ϵ . A quantidade da ordenada é escolhida dessa forma pois é uma quantidade normalizada, cujo máximo valor é 1, e mede a fração das caixas de tamanho ϵ que tem algum conteúdo. A vantagem de tal escolha é que ficam claras duas regiões importantes. A primeira aparece para baixos valores de ϵ , onde ϵ ainda é menor ou da ordem do tamanho médio das caixas; nessa região a fração de caixas com conteúdo permanece constante. A outra região representa os valores grandes de ϵ , onde o tamanho das caixas já é maior que o maior buraco presente no conjunto. Como nenhuma caixa está inteiramente dentro de um buraco temos que depois desse limite todas as caixas têm conteúdo e teremos outra região de fração constante de caixas com conteúdo. Além disso, o valor da dimensão continua visível no gráfico pois:

$$\frac{N(\epsilon) \cdot \epsilon}{L} \sim \epsilon^{1-D} \quad (3.17)$$

O formato sigmóide dos gráficos apresentados na figura 3.5 reflete as limitações acima citadas da região onde o conjunto é possivelmente escalante. Dessa forma, foram feitas diversas estimativas para o valor de D , como na reta pontilhada da figura. O valor de D é aproximadamente constante sob variações de τ , por isso as medidas foram feitas apenas para o caso $\tau = 1.4$, o qual apresenta maior região escalante. Para o caso específico de $L = 10^6$ apresentado na figura, obtivemos

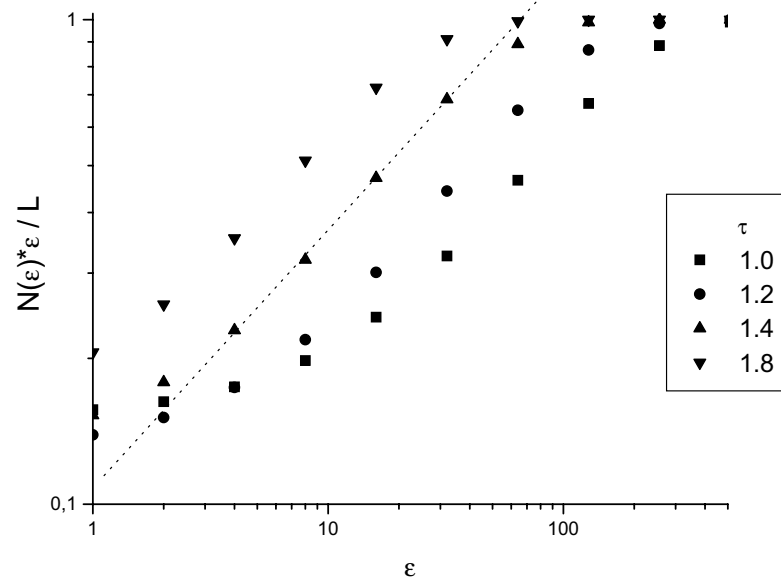


Figura 3.5: Gráfico do percentual de caixas de tamanho ϵ com algum conteúdo numa contagem por caixas, $N(\epsilon) \cdot \epsilon / L$, em função do tamanho da caixa, ϵ , para $L = 10^6$ e os seguintes valores de τ : 1.0(■), 1.2(●), 1.4(▲), 1.8(▼). A linha tracejada representa um ajuste para o caso $\tau = 1.4$ e a tangente da inclinação entre a mesma e a abscissa é 0.53, levando a um valor $D = 0.47$ para a dimensão do conjunto.

$D = 0.47$. O procedimento foi repetido para os diversos valores de L e obtivemos valores bastante diversos para D , como apresenta-se na figura 3.6 .

Devido à forte dependência de D com L , foi adotada a mesma abordagem de extrapolação já citada na seção 3.2, utilizando a eq. 3.15, para isso, foram utilizados os 4 pontos de maior L presentes na figura 3.6 . Foi obtido assim como valor extrapolado para $L \rightarrow \infty$, $D = -0.02$. Apesar dessa extrapolação ser um método que reflete as limitações na possibilidade de acessar grandes valores de L e estar sujeita a erros, a proximidade do valor extrapolado com $D = 0$ faz com que essa hipótese não possa ser descartada.

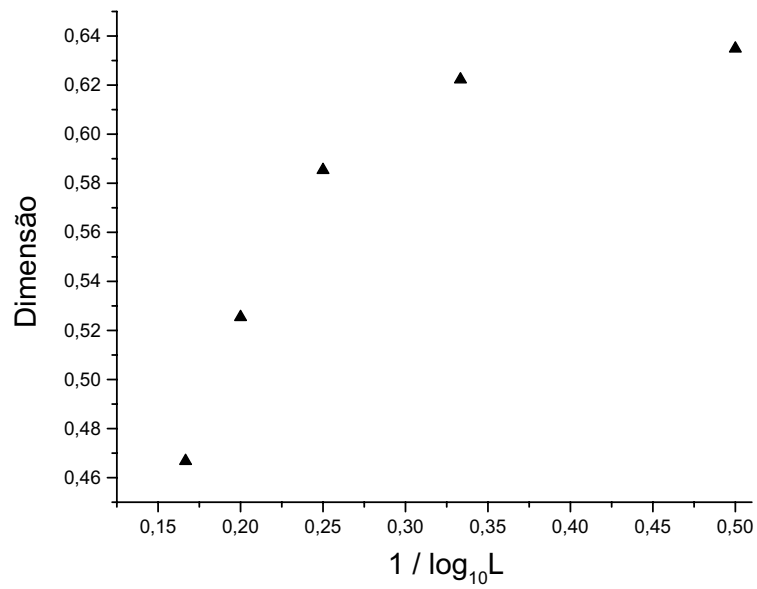


Figura 3.6: Gráfico do valor da dimensão calculado através da contagem por caixas em função do inverso do logaritmo (na base 10) do comprimento da caixa onde os segmentos são adsorvidos, L , no caso específico do expoente $\tau = 1.4$, eq. 2.1.

Capítulo 4

Adsorção Irreversível Privilegiando os Segmentos *Maiores*

4.1 Resultados numéricos para a ocupação média

Utilizando os mesmos programas do capítulo anterior, com a exceção da inversão na ordem dos segmentos adicionados, obtivemos os resultados apresentados na figura 4.1. Novamente os dados convergem rapidamente longe da região $1 < \tau < 2$. As extrapolações para calcular a curva $L \rightarrow \infty$ foram feitas mediante o procedimento também utilizado no capítulo anterior, mencionado neste como ajuste polinomial.

O valor máximo da curva extrapolada foi calculado com mais cuidado e encontramos um máximo em $\tau = 2.00 \pm 0.05$. O valor de $\rho(\tau = 2, L \rightarrow \infty)$ foi extrapolado a partir de 4 pontos com intervalos de uma década entre eles até o máximo de $L = 5 \cdot 10^7$. Dessa forma encontramos $\rho(\tau = 2, L \rightarrow \infty) = 0.630$. Então, dentre as distribuições tipo lei de potência, aquela que maximiza a ocupação tem expoente $\tau = 2$.

O motivo qualitativo para haver um máximo no gráfico da figura 4.1 diz respeito à necessidade de se ter, durante todo o processo de adição de segmentos, o tamanho do segmento adicionado muito menor que os buracos disponíveis, se o objetivo é maximizar a ocupação. Se é escolhido um expoente τ pequeno, a grande quantidade de segmentos maiores faz com que rapidamente essa regra não seja preenchida, e daí a queda de ρ quando $\tau < 2$, como indicado na figura 4.1. De outro modo, se é

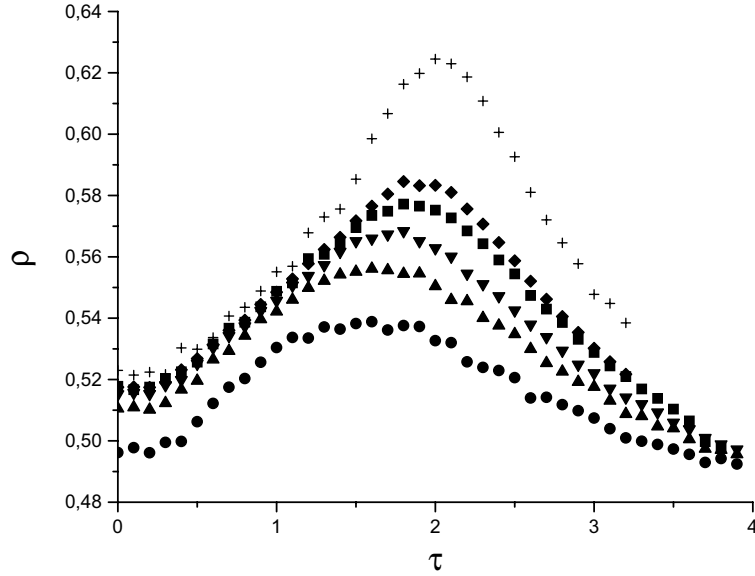


Figura 4.1: Gráfico da fração de ocupação em função do expoente da distribuição de segmentos, τ , eq. 2.1. Médias calculadas sobre várias simulações, como descrito na seção 3.2, para diversos tamanhos de caixa, $L = 10^2$ ($\bullet$), $L = 10^3$ ($\blacktriangle$), $L = 10^4$ ($\blacktriangledown$), $L = 10^5$ ($\blacksquare$), $L = 10^6$ ($\blacklozenge$). Os pontos marcados com “+” representam extrapolações para os valores de $\rho(\tau, L \rightarrow \infty)$ calculadas também como na seção 3.2 de acordo com a eq. 3.15.

escolhido um expoente τ muito grande a maior quantidade de segmentos pequenos faz com que o tamanho médio dos buracos caia muito rapidamente e novamente não é possível satisfazer a regra de todos os segmentos serem muito menores do que os buracos. É necessária então uma diminuição no tamanho dos segmentos com o decorrer do processo de adição, mas de uma forma ótima que maximize o tamanho dos buracos gerados.

4.2 Adsorção de segmentos de dois tamanhos diferentes

Para o caso de um conjunto de segmentos onde todos estes têm o mesmo tamanho, a ocupação máxima alcançável em uma caixa de tamanho infinito foi calculada ana-

liticamente [7]. Também foi encontrada a evolução da ocupação da reta com o número de tentativas de adsorção de segmentos [8]. Utilizando a função de evolução de [8] podemos calcular a ocupação final da caixa, $\rho_{max,1}$, se fixarmos o número de tentativas de adição de segmentos de forma que a soma dos comprimentos dos segmentos seja igual ao comprimento da caixa. O trabalho [8] nos dá a ocupação $\rho(\psi)$ em função de ψ que representa a soma dos comprimentos dos segmentos que tentaram entrar na caixa dividida pelo comprimento da mesma. Em [8] os cálculos são feitos para o caso $\psi \rightarrow \infty$. Trocamos a condição de parada de $\psi \rightarrow \infty$ para $\psi = 1$ e realizamos numericamente os cálculos para a evolução da ocupação indicados em [8]. Encontramos assim: $\rho_{max,1} = 0.47142 \dots$.

Outro problema possível seria escolher um conjunto de segmentos determinado por $n(s)$ de forma que $n(s) = k \cdot \delta(s - a) + m \cdot \delta(s - b)$, onde $\delta(y = 0) = 1$ e $\delta(y \neq 0) = 0$, sendo ($a > b$), quando fazemos $k \rightarrow \infty$ com $\frac{k}{m} = const.$, ou seja, um conjunto de segmentos formado por segmentos de apenas dois tamanhos. Qual seria então a melhor forma de preencher a reta com esse conjunto de segmentos se tivermos que sortear as posições dos mesmos na reta? Ou seja, se tivermos que escolher dois tamanhos diferentes, quais serão estes, qual será a proporção da massa total de cada tamanho e qual será a regra de seleção usada para maximizar a ocupação final?

É claro que dado o conjunto $n(s)$, a melhor forma para preencher a reta com o mesmo é colocando primeiro os segmentos maiores. Isso ocorre pois assim ocupamos o mesmo espaço com menor número de segmentos, fazendo com que os buracos restantes sejam maiores e mais fáceis de serem ocupados na sequência pelos segmentos menores. Mas qual é a melhor distribuição $n(s)$ a ser escolhida? Para fixar uma distribuição precisamos apenas fixar duas variáveis, a razão a/b e a razão $\alpha = ka/L$ que determina o percentual da massa total que é dividida em segmentos menores.

Para escolher a razão a/b fixamos o valor de α e colocamos todos os segmentos maiores (os de tamanho a). Então precisamos escolher o tamanho de b que maximiza a ocupação final. Quando tentamos colocar um segmento na caixa, podem ocorrer 3 eventos:

- Seu centro pode cair sobre um segmento.
- Seu centro pode cair num buraco e todo ele num buraco.

- Seu centro pode cair num buraco mas sua borda sobre um segmento.

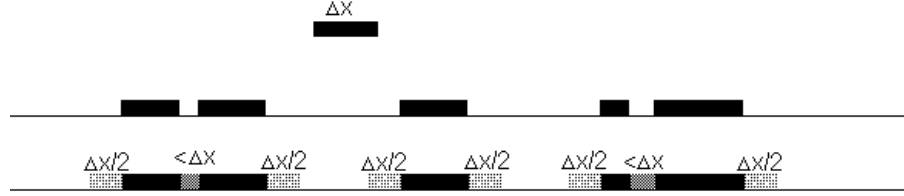


Figura 4.2: Exemplo da área disponível ao se adicionar o segmento de comprimento Δx à caixa. Na primeira linha o segmento adicionado, na segunda linha a caixa já preenchida por alguns segmentos e na terceira linha em cinza as regiões onde o segmento de tamanho Δx pode cair com o centro no vazio, mas com a borda sobre outro(s) segmento(s).

As chances de ocorrerem os dois primeiros eventos são determinadas apenas pela ocupação ρ e independem do valor de b escolhido. A chance de um segmento cair com centro sobre um buraco e borda sobre um segmento é dependente do tamanho escolhido e diminui quando o tamanho do segmento a ser posto diminui, sendo muito pequena quando o número de segmentos na caixa $N \ll L/b$. Assim, para um α fixo, quanto maior a relação a/b maior será a ocupação final.

Finalmente, precisamos escolher um α . Como já dissemos anteriormente, a evolução da ocupação da caixa para uma distribuição monodispersa foi calculada exatamente em [8]. Assim sabemos a evolução do sistema enquanto estamos colocando os segmentos de tamanho a . O valor da ocupação após colocados todos eles depende apenas de α e será chamado $\rho_a(\alpha)$.

Se escolhermos $b \ll L/N$, sendo N o número de segmentos presentes na caixa quando começarmos a colocar os segmentos de tamanho b , teremos que eles têm probabilidade insignificante de cair sobre uma borda e têm probabilidade $1 - \rho_a(\alpha)$ de entrarem em um buraco. Os segmentos menores vão assim tentando ocupar os buracos deixados pelos maiores com probabilidade $1 - \rho_a(\alpha)$ e esses buracos são muito maiores que b .

Nesse caso ($b \ll L/N$) podemos separar a caixa em duas sub-caixas, uma com comprimento $L \cdot (1 - \rho_a(\alpha))$ completamente cheia e uma segunda caixa com comprimento $L \cdot \rho_a(\alpha)$, inicialmente vazia, onde tentaremos colocar m segmentos de

tamanho b . Sendo assim, podemos utilizar novamente a evolução da distribuição monodispersa para achar a evolução subsequente até o fim do processo.

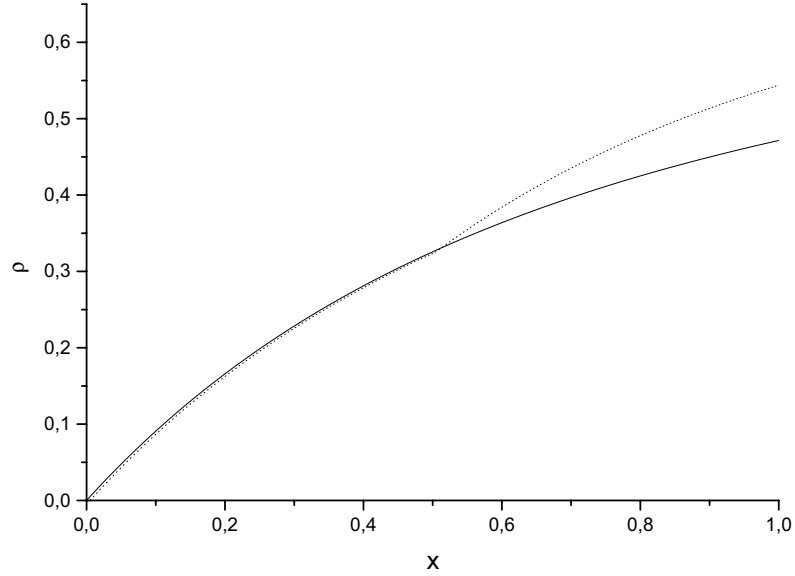


Figura 4.3: Gráfico da fração de ocupação, ρ , em função do percentual de massa gasto, x , ou seja, a soma dos comprimentos dos segmentos que já tiveram sua chance de entrar na caixa dividida pela soma de todos os segmentos, L . A linha contínua representa o caso monodisperso e a linha pontilhada o caso onde dois tamanhos diferentes são presentes no reservatório, sendo um tamanho bem maior que outro e a fração de massa dos segmentos de maior tamanho, α , igual a 0.5. É clara a descontinuidade em $x = 0.5$, no segundo caso, devido ao início da deposição dos segmentos menores.

Na figura 4.3 vemos a evolução da ocupação para a distribuição monodispersa, bem como um exemplo para uma distribuição com dois tamanhos diferentes e um α específico. Nesta figura, a densidade de ocupação ρ está em função da variável x que mede a soma dos comprimentos de todos os segmentos que tentamos adsorver até dado momento dividida por L . A evolução foi calculada como explicado acima e não se trata de média de simulações. Fica clara a descontinuidade da evolução do sistema quando se muda o tamanho dos segmentos que tentamos adsorver. As tentativas de adsorção continuam até que $x = 1$ onde é atingida a condição de contorno do problema $\sum s \cdot n(s) = L$. Para o caso de infinitas tentativas teríamos

$x \rightarrow \infty$.

Variando α ainda no caso de $b \ll L/N$ podemos encontrar o valor máximo da ocupação para o caso de adsorção de segmentos de 2 tamanhos. Obtemos assim um $\rho_{max} = 0.6026$ que ocorre quando o α escolhido é $\alpha_{max} = 0.552$. Esse valor de ρ_{max} é um limitante superior para a ocupação da reta com segmentos de dois tamanhos diferentes e apenas uma chance para cada segmento. A figura 4.4 traz um gráfico com a variação da ocupação final em função de α . Tanto o caso $\alpha = 0$ como $\alpha = 1$ eqüivalem à distribuição monodispersa, levando à mesma ocupação $\rho_{max,1}$.

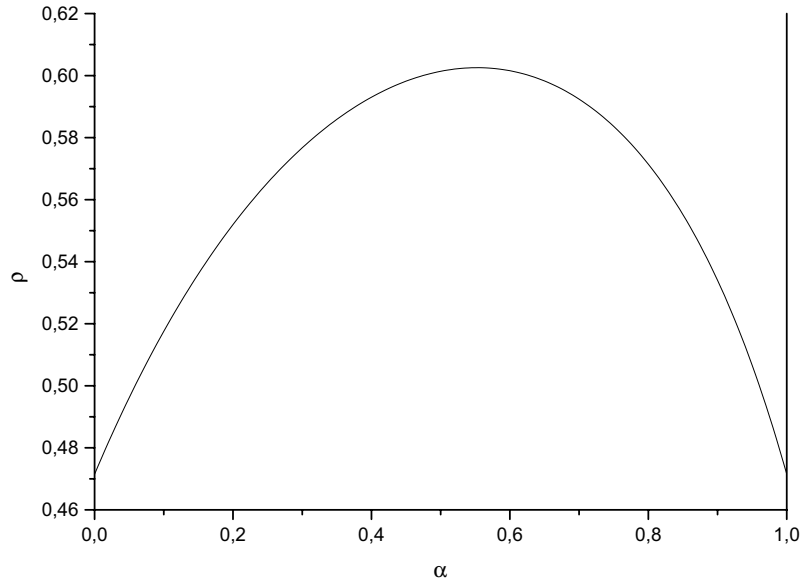


Figura 4.4: Gráfico da fração de ocupação, ρ , em função da fração de massa dos segmentos de maior tamanho, α , para o caso de dois tamanhos diferentes de segmentos e um tamanho bem maior que o outro. Temos valores idênticos da ocupação ρ nas extremidades $\alpha = 0$ e $\alpha = 1$, pois esses casos são correspondentes ao caso monodisperso. O gráfico, aparentemente parabólico, apresenta assimetria e máximo em $\alpha = 0.552$, atingindo, nesse ponto, o valor de ocupação $\rho = 0.6026$.

Os dois problemas desta seção servem como introdução para o problema mais geral da seção seguinte, onde, ao invés de termos apenas um ou dois tamanhos possíveis de segmentos temos infinitos. Na seção seguinte usaremos a mesma idéia de fazer com que o segmento que tenta entrar na caixa seja muito menor que o tamanho dos buracos existentes. Encontraremos então o valor final da ocupação

para uma distribuição onde essa restrição seja verdadeira em todo o processo, sem provar que tal distribuição existe.

4.3 Aproximação de campo médio para calcular um valor máximo da ocupação

Queremos preencher a caixa de comprimento L com um conjunto de segmentos especificado por $n(s)$ e uma regra de ordenação de escolha dada. Pegamos o primeiro segmento de comprimento Δx_1 que entra na caixa com probabilidade 1, pois ainda não há nenhum segmento. O segmento seguinte de comprimento Δx_2 terá probabilidade $1 - (\Delta x_1 + \Delta x_2)/L$ de conseguir entrar na caixa. De forma geral, a probabilidade de um segmento de comprimento Δx entrar na caixa para uma configuração especificada é:

$$p = \frac{\sum^> (s_i - \Delta x)}{L}, \quad (4.1)$$

onde s_i é o comprimento de um espaço vazio de índice i presente na caixa e a soma $\sum^>$ é tomada sobre todos os espaços vazios de comprimento maior que Δx . Rearrmando:

$$p = \frac{\sum^> s_i + \sum^< s_i}{L} - \frac{(\sum^> \Delta x + \sum^< s_i)}{L} = (1 - \rho) - \frac{(\sum^> \Delta x + \sum^< s_i)}{L}, \quad (4.2)$$

na qual a soma $\sum^<$ significa sobre todos os espaços vazios menores que Δx . Se o segundo termo da equação anterior for desprezível, temos $p = 1 - \rho$. Na figura 4.2, temos marcada em cinza a região correspondente ao numerador do segundo termo dessa equação. Essa região corresponde à soma dos buracos menores que Δx e das regiões de "borda" (em cinza claro). A região é menor quanto menor for Δx . Continuando a considerar o caso em que a região é percentualmente desprezível, se tentarmos colocar um segmento de tamanho Δx na caixa, o incremento médio em ρ será:

$$\Delta\rho = p \cdot \frac{\Delta x}{L} = (1 - \rho) \cdot \frac{\Delta x}{L} \quad (4.3)$$

Se Δx for muito pequeno, ou seja $\Delta x \ll L$, podemos tratar a equação acima como uma equação diferencial:

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{1 - \rho}{L}, \quad (4.4)$$

cujas solução, para a condição inicial $\rho(x = 0) = 0$, é:

$$\rho(x) = 1 - \exp\left(\frac{-x}{L}\right). \quad (4.5)$$

Como a variável x é a soma de todos os Δx que tentaram entrar na caixa e devemos colocar segmentos até que a soma dos mesmos seja igual ao comprimento da caixa, o valor final de ocupação será:

$$\rho(L) = 1 - \frac{1}{e} = 0.63212 \dots \quad (4.6)$$

Esse valor de $\rho(L)$ foi obtido após duas aproximações. Na primeira substituímos p por $(1 - \rho)$ na eq. 4.3, para isso desprezamos o 2º termo da eq. 4.2. Como esse termo é sempre maior que zero (exceto no momento da adição do primeiro segmento e possivelmente de limites para $L \rightarrow \infty$) temos que, na verdade $\Delta \rho$ é sempre menor que o valor indicado na eq. 4.2. Ou seja, o valor calculado acima para $\rho(L)$ é um limitante superior, válido apenas quando em toda tentativa de colocar um segmento o segundo termo da eq. 4.3 for desprezível. A outra aproximação foi $\Delta x \ll L$.

Assim, para qualquer distribuição de segmentos $n(s)$ cuja soma dos segmentos seja igual ao tamanho da caixa (no limite $L \rightarrow \infty$) e qualquer regra de ordenação para a escolha dos segmentos e ainda se $s_{max}/L \xrightarrow{L \rightarrow \infty} 0$, depois de tentarmos colocar todos os segmentos teremos uma ocupação final $\rho \leq 0.63212 \dots$. Este valor de ocupação é muito similar ao valor máximo encontrado numericamente para o caso de adsorção de um conjunto escalante com expoente $\tau = 2$ privilegiando os segmentos maiores.

De forma mais geral, dadas todas as limitações anteriores mas a soma dos tamanhos dos segmentos igual a $k \cdot L$, teremos então $\rho \leq 1 - \exp(-k)$. Assim a possibilidade de $\rho \rightarrow 1$ só surge no caso de $k \rightarrow \infty$, um reservatório infinito com

uma chance por segmento ou, equivalentemente, um reservatório finito com infinitas chances por segmento (tempo infinito).

Capítulo 5

Adsorção de Segmentos com Regras Intermediárias

Como foi dito no cap. 2, o sistema tratado neste trabalho serve como modelo para a adsorção de moléculas de diferentes tamanhos em um fio fino. Nos capítulos anteriores foram tratados os casos extremos. No cap. 3 foi tratado o caso onde a energia térmica é muito maior que a energia de interação entre as partículas e a superfície do fio, sendo os segmentos pequenos privilegiados (mais rápidos) na adsorção e no cap. 4 o caso inverso.

Esse capítulo tratará de situações intermediárias quando nem um nem outro efeito podem ser deixados de lado. Para isso, ao invés de simplesmente selecionarmos do reservatório os segmentos em ordem de tamanho, faremos um sorteio entre os segmentos. O segmento sorteado terá sua tentativa de entrar na caixa. Os sorteios continuam até que o reservatório esteja vazio. Assim são feitos dois sorteios para cada tentativa de adsorção, um para escolher o segmento e outro para escolher a posição do mesmo na caixa.

Para criar sistemas onde possamos variar a influência das duas energias anteriormente citadas, a de interação entre os segmentos e a superfície e a energia térmica, nos sorteios dos segmentos a serem adsorvidos privilegiamos algum tamanho de segmento através de pesos. Assim, cada segmento tem um peso p no sorteio que depende de seu tamanho s da seguinte forma:

$$p \sim s^\beta, \tag{5.1}$$

onde a constante de proporcionalidade da equação anterior é determinada de forma que $\sum_s (n(s) \cdot p(s)) = 1$ e varia conforme são retirados segmentos do reservatório. Dessa forma, para $\beta > 0$ privilegiamos os segmentos grandes e para $\beta < 0$ os segmentos pequenos. Sendo os casos referentes aos capítulos anteriores equivalentes a $\beta \rightarrow -\infty$ (menores primeiro, cap. 3) e $\beta \rightarrow +\infty$ (maiores primeiro, cap. 4).

Diversos experimentos foram feitos com os parâmetros L , τ e β fixos e foram calculadas as médias das ocupações de acordo com a metodologia descrita na seção 3.2. Também foram feitas extrapolações para o limite $L \rightarrow \infty$, como descrito na mesma seção, utilizando a eq. 3.15. Os resultados estão na figura 5.1. Podemos perceber que o caso difusivo, com $\beta = -1$ tem comportamento muito similar ao caso $\beta = -\infty$ e uma divergência mais acentuada só é perceptível na região onde o expoente τ é próximo de 1.5, região esta onde as extrapolações não são confiáveis, como já foi dito anteriormente.

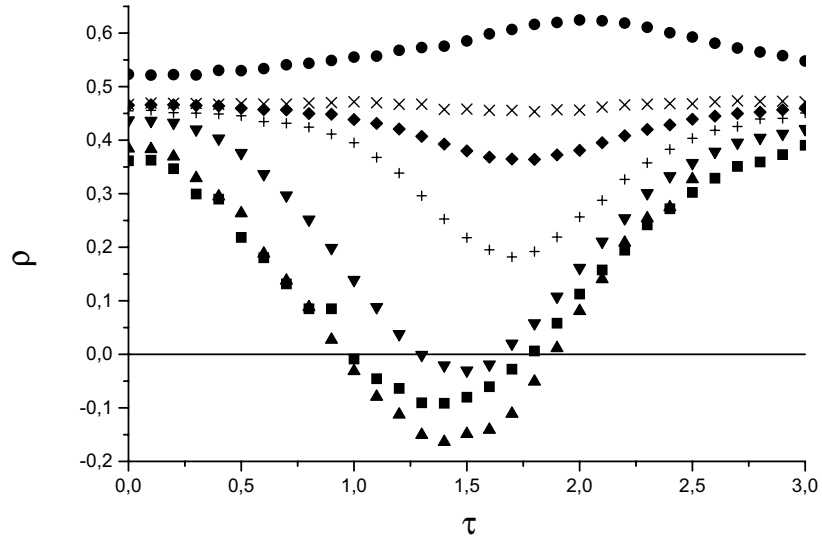


Figura 5.1: Gráfico da taxa de ocupação em função do expoente τ para diversos valores do expoente β , eq. 5.1. $\beta = -\infty$ (■), $\beta = -1$ (▲), $\beta = 0$ (▼), $\beta = 0.5$ (+), $\beta = 0.7$ (◆), $\beta = 0.9$ (×), $\beta = +\infty$ (●)

Nessa região também aparece o mínimo do caso randômico, $\beta = 0$, ainda com um intervalo onde a ocupação é zero.

Alguns valores significativos do expoente β são: $\beta = 0,22 \pm 0,02$ onde deixa de existir uma região onde a taxa de ocupação é zero e $\beta = 0,92 \pm 0,02$ onde deixa de existir um poço com mínimo de ocupação e o mínimo de ocupação passa a ser $\rho(\tau \rightarrow \infty)$. A figura 5.2 traz os valores da taxa de ocupação mínima para vários valores do expoente beta. Entre $\beta = 0,22$ e $\beta = 0,92$ a variação da ocupação mínima em função do expoente beta é aproximadamente linear, sendo evidentemente constante fora dessa região.

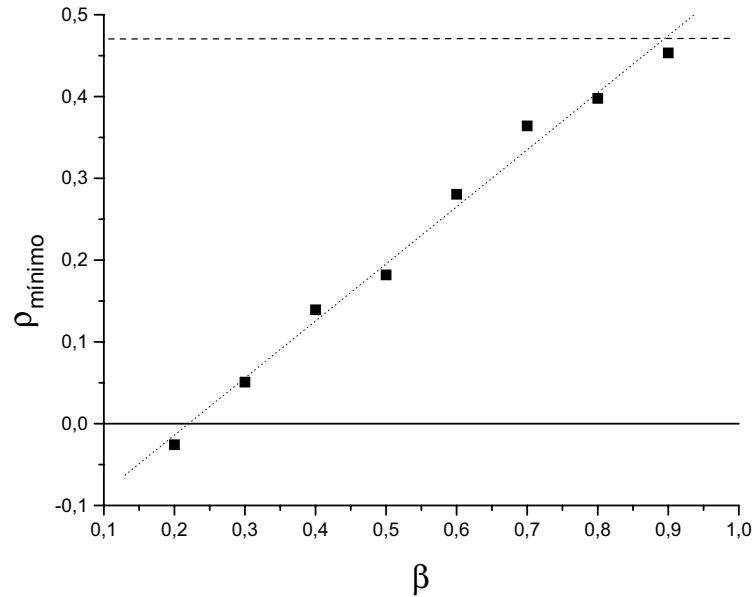


Figura 5.2: Gráfico da menor taxa de ocupação encontrada para cada expoente β em função do mesmo. A linha tracejada mostra o valor de $\rho(\tau \rightarrow \infty, L \rightarrow \infty)$ que não depende do expoente β , eq. 5.1. A linha pontilhada é um ajuste linear.

Capítulo 6

Conclusões

Este trabalho traz algumas respostas comuns à maioria dos outros problemas de empacotamento. Por exemplo, costumeiramente os métodos que maximizam a taxa de empacotamento preferem começar o processo pelos objetos de maior tamanho, resultado também encontrado aqui. Porém, também traz alguns resultados pouco comuns, como a geração de conjuntos de ocupação zero através da adsorção de certos conjuntos de segmentos à reta e o comportamento assintótico não trivial das taxas de ocupação em função do tamanho da caixa. Ficou claro que a adição de segmentos de diversos tamanhos gera comportamentos normalmente não encontrados em outros problemas de adsorção onde há um tamanho característico de segmento.

A tabela 6.1 traz os principais valores calculados aqui, bem como um valor calculado em [7]. A tabela está dividida em duas partes, sendo a primeira referente ao problema aqui tratado com simulações. O problema da segunda parte diz respeito à adsorção de segmentos escalantes com infinitas chances para cada segmento, ou seja, se um segmento tenta entrar na caixa e é impedido por outro que já está lá, ele é devolvido ao reservatório e pode tentar outra vez, isso só pára quando o segmento consegue entrar ou quando não há buraco algum maior ou igual ao mesmo. Esse último problema é um modelo mais realístico para a adsorção de moléculas em um fio fino. Todos os dois problemas utilizam um reservatório finito onde a soma dos comprimentos dos segmentos é igual ao tamanho da caixa.

A obtenção de valores numéricos para a segunda parte da tabela, especialmente para o valor da ocupação máxima, seria uma continuação natural para este trabalho. Outra extensão evidente é a adição de reservatórios infinitos, isto é, adsorção

de segmentos onde existem infinitos segmentos de cada tamanho e a retirada de um segmento do reservatório não altera o número de segmentos de cada tamanho presentes no mesmo.

Uma chance por segmento		
Valores de τ onde $\rho = 0$	$1 < \tau < 2$	conjecturado
Limitante superior para ocupação	$\leq 1 - e^{-1}$	
Ocupação em $\tau \rightarrow \infty$	0.47412...	exato
Infinitas chances por segmento		
Valores de τ onde $\rho = 0$	$1 < \tau < 2$	conjecturado
Ocupação Máxima	?	
Ocupação em $\tau \rightarrow \infty$	0.7476... [7]	exato

Tabela 6.1: Frações de ocupação para a adsorção de segmentos escalantes cuja soma dos comprimentos dos mesmos é igual ao tamanho da caixa.

Referências Bibliográficas

- [1] GAREY, M. R.; GRAHAM, R. L.; ULLMAN, J. D. An Analysis of Some Packing Algorithms, **Combinatorial Algorithms**, New York: Algorithmics Press, 1973. p. 39-47.
- [2] CHEN P.; FU Z.; LIM A.; RODRIGUES B. Two-Dimensional Packing for Irregular Shaped Objects, **Proceedings of the 36th Hawaii InternAtional Conference on System Sciences**, 2003.
- [3] TÓTH, G. F. Über Einen Geometrischen Satz., **Math. Z.**, 46, 1940. p. 78-83.
- [4] CIPRA, B. Packing Challenge Mastered at Last, **Science**, 281, 1998. p. 1267.
- [5] MESCHKOWSKI, H. **Unsolved and Unsolvable Problems in Geometry**, London: Oliver & Boyd, 1966.
- [6] WEISSTEIN, E. W. **Circle Packing**, *MathWorld*—A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/CirclePacking.html>
- [7] RÉNYI, A. **Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.**, 3, 1958. p. 109., English translation in **Selected Transl. Math. Stat. Prob.**, 4, 1963. p. 203.
- [8] WIDOM, B. Random Sequential Addition of Hard Spheres to a Volume, **The Journal of Chemical Physics** 44, 1966. p. 3888.
- [9] BROSILOW, B. J.; ZIFF, R. M.; VIGIL, R. D. Random Sequential Adsorption of Parallel Squares, **Physical Review A**, 43 (2), 1991. p. 631.
- [10] GRADY, D. E.; KIPP, M. E. Geometric Statistics and Dynamic Fragmentation, **J. Appl. Phys.**, 58 (3), 1985. p. 1210.

- [11] CROFT, H. T.; FALCONER, K. J.; GUY, R. K. **Unsolved Problems in Geometry**, New York: Springer-Verlag, 1991.