

Modelo Unidimensional do Atrito em Escala Atômica: um Estudo por Dinâmica Molecular*

Evvy Augusto Salcedo Torres

Tese de doutoramento realizada sob orientação do Dr. Sebastián Gonçalves e do Dr. Claudio Scherer, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

Abril - 2006

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A mi Gente....

Agradecimentos

★ A meus orientadores, Sebastián Gonçalves e Claudio Scherer, principalmente pela paciência que mostrou na correção deste trabalho.

★ Aos meus pais: Guadalupe Torres e Evy A. Salcedo, e irmãos: Elio, Zayilka e Erly, pelo apoio permanente.

★ Pela convivência agradável nestes anos, a todos os estudantes do Instituto que de uma ou outra forma contribuíram para que esta etapa da minha vida finalizara.

★ Aos professores, por suportarem meu Portunhol (desculpem), e funcionários do IF, que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado

Sumário

Resumo	1
Abstract	1
1. Breve história da tribologia	2
1.1 A Micro e Nanotribologia	7
1.1.1 Aparelho de Força de Superfície	7
1.1.2 Microscópio de força atômica ou força de atrito	9
1.1.3 Microbalança de Cristal de Quartzo	11
2. Pesquisas Teóricas	19
2.1 Pesquisas analíticas	19
2.1.1 A origem eletrônica do atrito	19
2.1.2 A origem fonônica do atrito	21
2.2 Cálculos por Dinâmica Molecular	24
2.2.1 O modelo de Tomlinson	25
2.2.2 O modelo de Frenkel-Kontorova	26
2.2.3 O modelo de Lennard-Jones	33
3. Modelo e metodologia utilizada	43
3.1 Descrição dos modelos	43
3.1.1 Modelo com substrato estático	43
3.1.2 Modelo com substrato dinâmico	44
3.1.3 Ferramentas Numéricas	46

3.1.3.1	Algoritmo de integração	46
3.1.4	Variáveis relevantes observadas ao longo das simulações, de tempos em tempos	47
3.1.4.1	Distribuição de Separação	47
3.1.4.2	Fator de Estrutura e Curvas de Dispersão	47
3.1.4.3	Densidade de Estados Vibracionais	48
3.2	Metodologia e dados utilizados	49
3.2.1	Metodologia	49
3.2.1.1	Cálculo do coeficiente de atrito	49
4.	Resultados e discussão	51
4.1	Cálculo do coeficiente de atrito linear	51
4.2	Efeito da temperatura	61
4.3	Efeito da relação de comensuração adsorvato/substrato	64
4.4	Efeito da estrutura adotada pelos adátomos	68
4.4.1	Densidade de separação e o fator de estrutura estático	68
4.4.2	Deformações topológicas adotadas pela rede de adátomos	69
4.5	Estudo da densidade de estados vibracionais dos adátomos	75
4.6	Estudos das curvas de dispersão dos adátomos	78
4.7	Efeito da escolha de um potencial interpartícula harmônico, modelo de Frenkel-Kontorova	82
4.8	Efeito da dinâmica do substrato sobre o coeficiente de atrito	84
5.	Conclusão	88
	Referências Bibliográficas	93

Lista de Figuras

1.1	Transporte de um colosso egípcio. Pintura encontrada na pirâmide de Tehuti-Hetep, El-Bershed. De [6, 43]	2
1.2	Traços realizados por Leonardo da Vinci em <i>Codex Atlanticus e Codex Arundel</i> , demonstrando suas montagens experimentais para determinar: (a) a força de atrito entre um plano horizontal e outro vertical, (b) o efeito da área de contato, (c) a força de atrito mediante o uso da polia e (d) o torque de atrito [30, 43].	3
1.3	Modelo de C. A. Coulomb representando a rugosidade de duas superfícies em contato [30, 43].	4
1.4	Modelo atualmente aceito representando o contato entre dois corpos, proposto originalmente por Bowden e Tabor. Observe que são poucos os pontos que participam do contato direto, a área deste pontos é conhecida como área de contato real [10].	6
1.5	Descrição do aparelho de força de superfície (AFS) na medição da força normal \mathbf{F} , e de atrito, \mathbf{f} , entre duas superfícies polidas de área \mathbf{A} , separadas por uma fina camada de líquido de espessura \mathbf{D} . Mediante técnicas espectroscópicas é possível medir com precisão a variação da espessura em tempo real. Em geral a área de contato é de $300 \mu m^2$ a $5 mm^2$ e \mathbf{D} pode variar entre uma molécula ($\mathbf{D} = \sigma - 4\text{\AA}$) até 100\AA	8
1.6	Diferentes tipos de estruturas que pode adotar o filme que lubrifica um corpo. (a) sólido, (b) amorfo, (c) líquido e (d) super-cinético.	9
1.7	Durante o movimento de “arranca-pára” o lubrificante sofre uma transição de fase, alterna seu estado de sólido a líquido.	10

1.8	Mapas de força de atrito para ilhas de C_{60} cristalino em substrato de $GeS(001)$. As áreas escuras representam sítios de baixo atrito e os brilhantes de alto atrito. A força normal é em (a) $N = 6.7 nN$ e em (b) $N = 30 nN$	11
1.9	Diagrama esquemático (a) frontal e (b) lateral de uma micro-balança de quartzo. As regiões sombreadas representam eletrodos metálicos evaporados sobre a superfície maior. Filmes finos moleculares de sólidos ou de líquidos absorvidos pela superfície destes eletrodos e representados em (c) podem apresentar deslizamentos mesuráveis como consequência das vibrações transversais da microbalança.	12
1.10	Alguns resultados obtidos com a micro-balança de quartzo por Krim et al [32].	15
1.11	Efeito da ação de impurezas sobre o tempo de deslizamento nas medidas realizadas com a micro-balança de quartzo [66]. Os quadrados representam as amostras contaminadas e os asteriscos as amostras limpas. Na Figura (a) o adsorvato é N e na Figura (b) é Kr	16
1.12	Tempo de deslizamento e atrito por unidade de área $s = \eta v$ (para $v = 1 cm/s$) vs a cobertura para três diferentes superfícies de $Ag(111)$ (1 monocamada = 5.970 átomos/ nm^2). O atrito por unidade de área para a bicamada de adátomos é de $15.1 \pm 0.5 N/m^2$ que é aproximadamente 25% maior que o atrito para uma monocamada $11.9 \pm 0.4 N/m^2$. [16].	16
1.13	Tempo de deslizamento τ e o atrito por unidade de área $s = \eta v$ (para $v = 1 cm/s$) vs T/T_c . [17].	17
2.1	Modelo de Tomlinson, m é a massa das partículas adsorvidas e k é uma medida da interação destas partículas com o resto do corpo.	25
2.2	Comportamento da função $hull$ para o modelo de FK antes e depois da transição por ruptura de analiticidade. Nesta Figura $\lambda = (2\pi/a)^2 u_0$	27
2.3	Curvas de dispersão para o modelo de FK linear para diferentes valores de $\lambda = (2\pi/a)^2 u_0$	28

2.4	Variação da barreira de potencial de Pierls-Nabarro E e da força de pinning como uma função de $\lambda = (2\pi/a)^2 u_0$	29
2.5	Par kink (K) antikink (AK) num instante t	30
2.6	“Breather” ou sóliton dinâmico em diferentes instantes de tempo. O “breather” é uma oscilação espacialmete localizada que oscila com freqüência Ω	31
2.7	Variação da velocidade do kink livre versus o tempo. A velocidade inicial do kink é $v_0 = 0.8$ e os parâmetros do sistema são $u_0 = \frac{a}{1.805\pi}$, $k = 1$ e $m = 1$	32
2.8	Comportamento da força como função da velocidade aplicada nos casos: (a) o sistema está no estado quase líquido e (b) no caso em que o sistema está no estado sólido.	35
2.9	A concentração das partículas sobre o substrato, medida através da cobertura, determina se a estrutura adotada pelos absorvatos estará (a) comensurada com o substrato ("pinning state") ou (b) estará inco- mensurada com o substrato o que influi diretamente no valor do atrito experimentado pelo sistema.	36
2.10	(a) Resultados da simulação (triângulos) realizada por Cieplak et al. [13]. A curva contínua representa o resultado experimental obtido por Krim et al. Os dados foram todos divididos pelo tempo característico, t_0 e logo divididos por 1000 a fim de ajustar a curva experimental. (b) Re- lação entre v e F para diferentes comensurações do sistema ($\sigma = 1.12r_0$, $t_0 = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$). Na figura os círculos cheios representam o sistema no estado fluido e os círculos abertos, em estado sólido.	37
2.11	Dependência do inverso do atrito medido normalizado ao atrito ad-hoc $\eta_{ }/\bar{\eta}$ como função da cobertura (1 mono-camada = $68/144 = 0.472 = \theta$). O atrito ad-hoc utilizado foi $\eta_{ } = 2.5 \times 10^9 s^{-1}$	39

2.12	Tempo de deslizamento (em segundos) vs a cobertura do substrato (em unidade do número de partículas) como obtido por Tommasone et al. [65] utilizando o (a) método de relaxação da velocidade e (b) o método de autocorrelação de velocidades. As linhas em ambos gráficos são resultados experimentais obtido por Krim et al.	40
2.13	Comportamento do coeficiente de atrito cinético como função da corrugação do substrato , para o sistema $Xe/Ag(100)$ e (b) $Xe/Ag(111)$ [33].	41
3.1	Modelo com substrato estático.	43
3.2	Modelo com substrato animado	45
4.1	O efeito de aplicar uma força externa à cadeia com a consequente velocidade estacionária do centro de massas que depende do valor da comensuração do sistema, a força aplicada e a corrugação. No caso (a) $\zeta = 0.750$, $u_0 = 0.05$, $F = 0.0009$; no caso (b) $\zeta = 0.950$, $u_0 = 0.08$, $F = 0.0015$	52
4.2	Velocidade do centro de massas da cadeia de adátomos, que interage com o substrato fixo, em função da força externa aplicada, para diferentes relações de comensuração substrato-adsorvato. A comensuração do sistema em (a) e (b) é 0.950, e em (c) e (d) é 0.750. As Figuras (b) (d) mostram uma ampliação das regiões de pequena força aplicada das Figuras (a) e (c), respectivamente. A temperatura em todos os casos é 0.05.	54
4.3	Velocidade média do centro de massas como função da força aplicada para as comensurações (a) 0.961, (b) 0.950, (c) 0.931, (d) 0.750, (e) 2/3 e (f) 0.551 e diversas corrugações. A temperatura do sistema em todos os casos foi de $T = 0.05$	55

4.4	Efeito do coeficiente de atrito ad-hoc (η_e) sobre o coeficiente de atrito fonônico "medido" pelo método padrão. A razão de comensuração adsorvato/substrato é $\zeta = 0.95$ e a temperatura é $T = 0.05$	57
4.5	Coeficiente de atrito total como função da amplitude de corrugação do substrato (u_0) para as comensurações que apresentam o maior atrito fonônico. A temperatura é de 0.05 e o coeficiente de atrito ad-hoc η_e é 0.005.	58
4.6	Função de autorrelação de velocidades do centro de massas para as duas comensurações que apresentaram maior atrito fonônico. Nas duas Figuras superiores a comensuração do sistema é de 0.961 e nas inferiores é 0.950. À esquerda em escala normal, à direita em escala semi-log. . .	60
4.7	Comparação de métodos para o cálculo do coeficiente de atrito: (●) método da resposta linear, (■) método do cálculo da velocidade média no estado estacionário. As curvas representam o coeficiente de atrito total (η_t) em função da amplitude de corrugação (u_0), para as comensurações que apresentaram maior atrito fonônico (a) 0.961 (b) 0.950 (c) 0.575 (d) 0.551.	62
4.8	Velocidade média do centro de massas como função da força aplicada em baixa temperatura ($T = 0.0005$). Para as comensurações (a) 0.961, (b) 0.950, (c) 0.551, (d) 0.525 e diversas corrugações.	64
4.9	Coeficiente de atrito total como função da corrugação do substrato para as comensurações com maior atrito fonônico, à baixa temperatura ($T = 0.0005$). O coeficiente de atrito ad-hoc é $\eta_e = 0.005$	65
4.10	Variação do coeficiente c ($\eta_{ph} = c u_0^2$) em função da temperatura para diversas relações de comensuração ζ	65
4.11	Comportamento do coeficiente c da relação quadrática entre o atrito total e a corrugação do substrato, como função da comensuração do sistema e da temperatura.	66

4.12	Configuração topológica de duas partículas contíguas sobre um substrato cristalino perfeito comprimido nas comensurações de (a) $\zeta = 0.95$ e (b) $\zeta = 0.55$	67
4.13	Distribuição de separações inter-adátomos para diferentes comensurações para a temperaturas de $T = 0.0005$, e corrugação de $u_0 = 0.04$, a força está atuando sobre os adátomos.	68
4.14	Evolução da razão dos dois picos principais do fator de estrutura estático como função da amplitude de corrugação do substrato para a razão de comensuração adsorvato/substrato de $\zeta = 0.95$ e temperatura é $T = 0.05$	69
4.15	Instantâneas da posição de um conjunto de partículas da cadeia como função do tempo. Nas Figuras (a) e (b) a comensuração do sistema é 0.750 e na Figura (c) e (d) a comensuração é de 0.950 . Nos casos (a) e (c) não há força aplicada sobre os adátomos, no caso (b) e (d) há força está atuando. A temperatura e corrugação do substrato é de $T = 0.0005$ e $u_0 = 0.04$. As posições das partículas foram escaladas conforme a equação 4.4 para amplificar os efeitos da deformação que de outra forma seriam visualmente imperceptíveis.	71
4.16	Evolução temporal das deformações da cadeia de adátomos para a relação de comensuração substrato/adsorvato $\zeta = 0.950$, $T = 0.0005$, $u_0 = 0.04$, a partir do momento em que a força é aplicada ($t = 1000$).	72
4.17	Evolução temporal das deformações da cadeia de adátomos na relação de comensuração do substrato/adsorvato $\zeta = 2/3$, para $T = 0.0005$, e a amplitude de corrugação de $u_0 = 0.04$, sem força (à esquerda) e com a força aplicada aos adátomos (à direita).	72
4.18	Velocidade do centro de massas do adsorvato para a relação de comensuração substrato/adsorvato $\zeta = 2/3$. A temperatura é $T = 0.0005$ e a amplitude de corrugação é $u_0 = 0.05$. A força aplicada é $F_{ext} = 0.00015$.	73

4.19	Varios espectro de densidade de estados vibracionais nas comensurações de (a) $\zeta = 0.950$, (b) $\zeta = 0.931$, (c) $\zeta = 0.906$, (d) $\zeta = 0.600$, (e) $\zeta = 0.575$, (f) $\zeta = 0.551$. A temperatura é para $T = 0.05$, e a amplitude de corrugação do substrato é $u_0 = 0.05$	75
4.20	Varios espectros de densidade de estados vibracionais para $T = 0.0005$, $u_0 = 0.05$ nas comensurações de (a) $\zeta = 0.950$, (b) $\zeta = 0.931$, (c) $\zeta = 0.906$, (d) $\zeta = 0.575$, (e) $\zeta = 0.551$, (f) $\zeta = 0.521$	76
4.21	Efeito da aplicação da força na densidade de estados vibracional para os caso (a) de baixa temperatura ($T = 0.05$, $\zeta = 0.950$, $u_0 = 0.04$) e (b) muito baixa temperatura ($T = 0.0005$, $\zeta = 0.960$, $u_0 = 0.04$). . . .	77
4.22	Densidade de estados vibracional para diferentes temperaturas. A comensuração do sistema é $\zeta = 0.950$ e a corrugação do subtrato é $u_0 = 0.04$	78
4.23	Curva de dispersão para $T = 0.0005$, $u_0 = 0.05$ nas comensurações de (a) $\zeta = 0.950$, (b) $\zeta = 0.931$, (c) $\zeta = 0.906$, (d) $\zeta = 0.575$, (e) $\zeta = 0.551$, (f) $\zeta = 0.521$	80
4.24	Instantânea da deformação adotada pela cadeia de adátomos na comensuração de $\zeta = 0.551$, $T = 0.0005$, $u_0 = 0.05$	81
4.25	Comportamento da velocidade do centro de massas para uma comensuração de $\zeta = 0.950$ no modelo de FK.	82
4.26	Densidade de estados vibracionais típica do modelo de FK, no caso em que a força é aplicada, para uma comensuração de $\zeta = 0.523$	83
4.27	Curva de dispersão para o caso do modelo de FK para a comensuração de $\zeta = 0.950$	84
4.28	Velocidade do centro de massas da cadeia de adátomos como função da força aplicada no caso de substrato dinâmico. A temperatura em todos os casos é de $T = 0.0005$, e as comensurações são (a) e (b) $\zeta = 0.950$, (c) e (d) $\zeta = 0.75$, (e) e (f) $\zeta = 0.551$	85

4.29 Coeficiente de atrito total como função da interação adsorvato-substrato para as comensurações (a) $\zeta = 0.950$ e (b) $\zeta = 0.551$ no caso do sistema com substrato dinâmico. A temperatura do sistema é $T = 0.05$ 86

Lista de Tabelas

2.1	Tempo de vida média τ (com origem na excitação de pares elétron-buraco) da vibração paralela ao substrato para vários sistemas (de [40]).	20
4.1	Coefficiente de atrito total ($10^{-3}\eta_t$) obtido para todas as comensurações e todas as corrugações estudadas. A temperatura do sistema é 0.05, $\eta_e = 0.005$, u_0 é a amplitude de corrugação e $\zeta = a/b$.	56
4.2	Ajustes quadráticos das curvas apresentadas na Figura 4.5.	59
4.3	Coefficiente de atrito total ($10^{-3}\eta_t$) para várias relações de comensuração e amplitudes de corrugações, à baixa temperatura ($T = 0.0005$).	63
4.4	Ajustes quadráticos das curvas apresentadas na Figura 4.9.	63

Resumo

O trabalho de Krim e Windom [Phys. Rev B **38**, 12184(1988)], que revelou a natureza viscosa do atrito em escala atômica, gerou uma intensa atividade tanto teórica quanto experimental. Contudo, questões fundamentais ainda se matem em aberto com o por exemplo a relação entre o coeficiente de atrito viscoso e a topologia do substrato assim como a dependência com a temperatura do substrato. Neste trabalho apresentamos os resultados, obtidos usando dinâmica molecular, para um modelo unidimensional de um sistema adsorvato/substrato. Pesquisamos diferentes relações de comensuração entre o adsorvato e o substrato assim como também a dependência do coeficiente de atrito fonônico, η_{ph} , com a temperatura. Para todas as configurações estudadas obtivemos que o coeficiente de atrito fonônico depende quadráticamente da amplitude de corrugação do substrato, mas tem uma dependência não trivial com a razão de comensuração adsorvato/substrato. O resultado mais impressionante é que para relações de comensuração entre 0.65 e 0.9 o atrito fonônico é muito fraco. Nosso resultados podem explicar as diferenças encontradas na literatura em relação à magnitude do atrito de origem eletrônico e o de origem fonônico.

Abstract

The pioneer work of Krim and Widom [Phys. Rev. B **38**, 12184 (1988)] unveiled the origin of the viscous nature of friction at the atomic scale. This generated extensive experimental and theoretical activity. However, fundamental questions remain open like the relation between sliding friction and the topology of the substrate, as well as the dependence on the temperature of the contact surface. Here we present results, obtained using molecular dynamics, for the phononic friction coefficient η_{ph} for a one dimensional model of an adsorbate-substrate interface. Different commensuration relations between adsorbate and substrate are investigated as well as the temperature dependence of η_{ph} . In all the cases we studied η_{ph} depends quadratically on the substrate corrugation amplitude, but is a non-trivial function of the commensuration ratio between substrate and adsorbate. The most striking result is a deep and wide region of small values of η_{ph} for substrate-adsorbate commensuration ratios between $\approx 0.65 - 0.9$. Our results shed some light on contradictory results for the relative size of phononic and electronic friction found in the literature.

Capítulo 1

Breve história da tribologia

O estudo do atrito, ou tribologia como foi denominado por Joss [6] (do grego *tribos*=esfregar, *logos*=saber), tem uma história tão antiga quanto a própria história da humanidade. Existem registros arqueológicos que mostram o homem antigo tentando minimizar os efeitos prejudiciais próprios do atrito. Um exemplo disto é apresentado na Figura 1.1 onde se mostra um mural em baixo relevo encontrados na zona arqueológica de *El-Bersheh* que data de 1880 antes de Cristo. Neste desenho é descrito o transporte de uma estátua colossal através da utilização de 172 escravos. Observa-se que aos pés da estátua se encontra um homem colocando alguma substância, que se presume seja um lubrificante. Porém, a grande maioria das técnicas desenvolvidas pelo homem da antigüidade não foram resultado de pesquisa. Somente na época renascentista é que se teve o primeiro estudo sistemático registrado.

Leonardo da Vinci foi o primeiro a postular os princípios básicos do que hoje

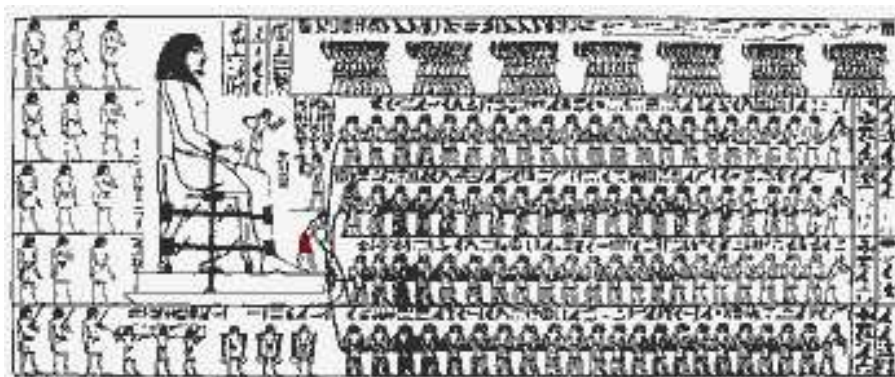


Fig. 1.1: *Transporte de um colosso egípcio. Pintura encontrada na pirâmide de Tehuti-Hetep, El-Bershed. De [6, 43]*

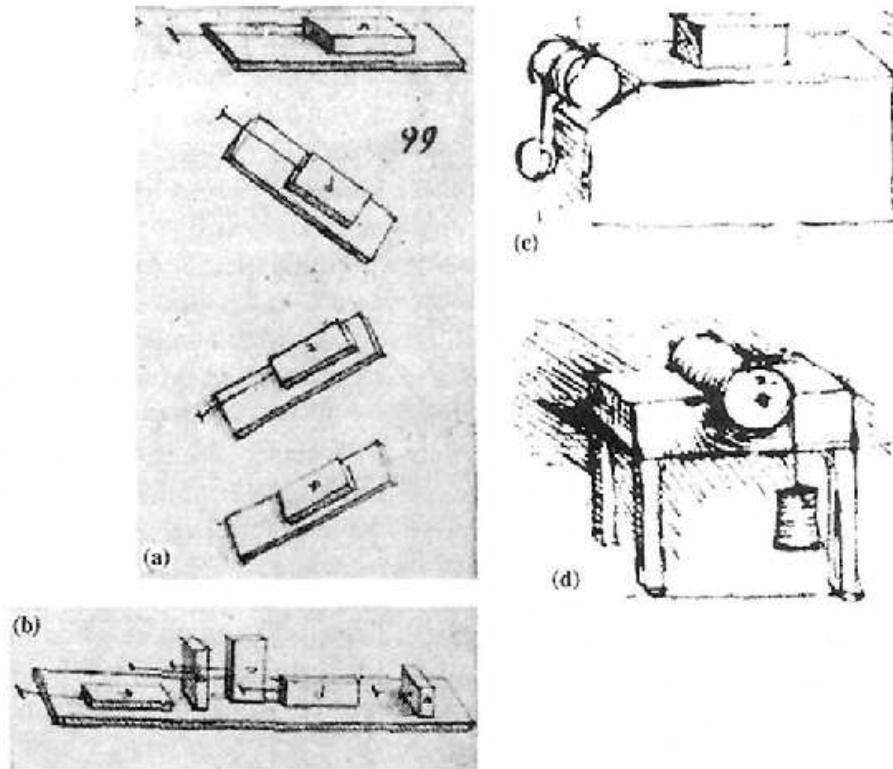


Fig. 1.2: Traços realizados por Leonardo da Vinci em Codex Atlanticus e Codex Arundel, demonstrando suas montagens experimentais para determinar: (a) a força de atrito entre um plano horizontal e outro vertical, (b) o efeito da área de contato, (c) a força de atrito mediante o uso da polia e (d) o torque de atrito [30, 43].

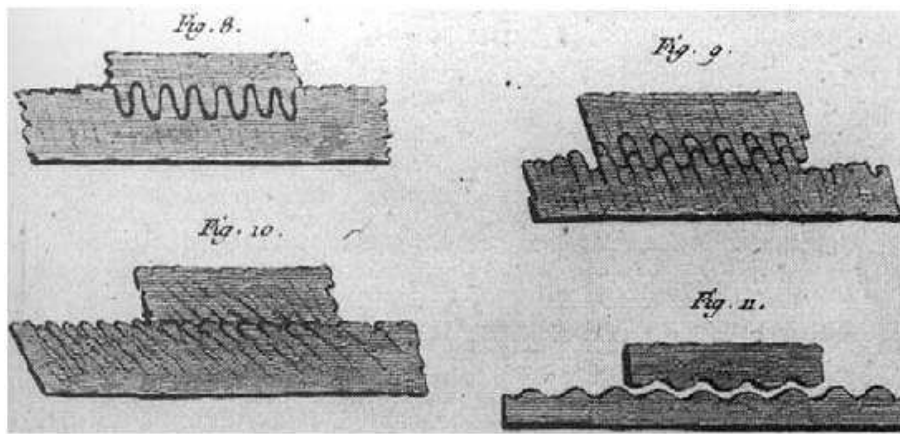


Fig. 1.3: Modelo de C. A. Coulomb representando a rugosidade de duas superfícies em contato [30, 43].

conhecemos como macrotribologia. Valendo-se de um bloco retangular deslizando sobre um plano (ver Figura 1.2), ele introduziu o conceito de coeficiente de atrito como resultante da razão entre a força de atrito e a força normal. Tudo isto sem utilizar, explicitamente, o conceito de força, introduzido por Isaac Newton 200 anos depois da morte de da Vinci. Ao vermos os termos utilizados por da Vinci na sua descrição do atrito podemos observar que ele tinha uma clara compreensão do conceito de força: “O atrito realizado pelo mesmo peso deve ser igual à resistência no início de seu movimento, ainda que o contato possa ser de diferente largura e comprimento”, e, “O atrito produz o dobro da quantidade de esforço se o peso é em dobro”. Assim ele formula as duas leis do atrito macroscópico.

Em 1699 o francês Guillaume Amontons publica um artigo intitulado *De la resistance causée dans les machines*, no qual apresenta o redescobrimto das leis de da Vinci (atualmente conhecidas como leis de Amontons/Coulomb) como resultado da sua pesquisa sobre o deslizamento de duas superfícies planas não lubrificadas. Amontons expressa as leis de da Vinci em termos do conceito de força introducido por Newton. A primeira lei do atrito afirma: “A força de atrito que resiste ao deslizamento de dois corpos é diretamente proporcional à carga Normal”. E a segunda lei: “A quantidade de força de atrito não depende da área de contato”.

Em *Théorie de las machines simples, em ayant regard au Frottement de leurs par-*

ties, et a la roideur des cordage, 1785, Charles Augustin Coulomb publica um estudo sistemático e compreensivo do atrito macroscópico que lhe permite postular a terceira lei da macrotribologia: “A força de atrito independe da velocidade com que se inicia o movimento”. É interessante apontar que em alguns trabalhos recentes se atribui a Coulomb o título de pai da macrotribologia, possivelmente devido ao fato de Coulomb não só ter realizado um estudo muito detalhado do atrito, mas também por ter postulado um modelo para explicar suas causas. No seu modelo Coulomb propôs que a causa do atrito estático é o encaixe perfeito das duas superfícies em contato (ver Figura 1.3).

Muitos outros pesquisadores contribuíram à compreensão atual da macrotribologia, entre os quais podemos mencionar como fundadores da teoria da lubrificação hidrodinâmica (1973) Euler, Bernoulli, Poiseuille, Navier e Stoke. Gustav Adolph Hirn foi quem mostrou que quando dois corpos deslizam em alta velocidade o lubrificante é expulso da interface e nessas circunstâncias o coeficiente de atrito é proporcional à velocidade (1883). Osborne Reynolds culmina com os trabalhos da lubrificação hidrodinâmica clássica (1886). Willian Hardy foi quem iniciou os estudos em micro e nanotribologia. Hardy estuda o efeito lubrificante de poucas camadas do material lubrificante e descobre que o importante para se ter um bom lubrificante é a constituição química do fluido e não a sua viscosidade. O trabalho de Hardy tem um impacto ainda mais importante que o próprio descobrimento das características de um bom lubrificante. Ele impulsiona a aplicação de técnicas experimentais modernas nas pesquisas relacionadas ao atrito. Assim, tomando como modelo a sua iniciativa, uma série de outros trabalhos foram realizados, utilizando o que se tinha de mais moderno em matéria de pesquisa experimental daqueles dias. Além de se intensificar a interdisciplinaridade própria a pesquisas de atrito, este esforço atinge seu ápice em 1950 quando F. P. Bowden e D. Tabor publicam um livro onde compilam uma série de trabalhos tanto próprios quanto de outros pesquisadores relacionados à tribologia macroscópica. Nesta obra expõem uma série de resultados experimentais que permitem elaborar uma explicação satisfatória à segunda lei do atrito, a lei da independência da força de atrito com a área de

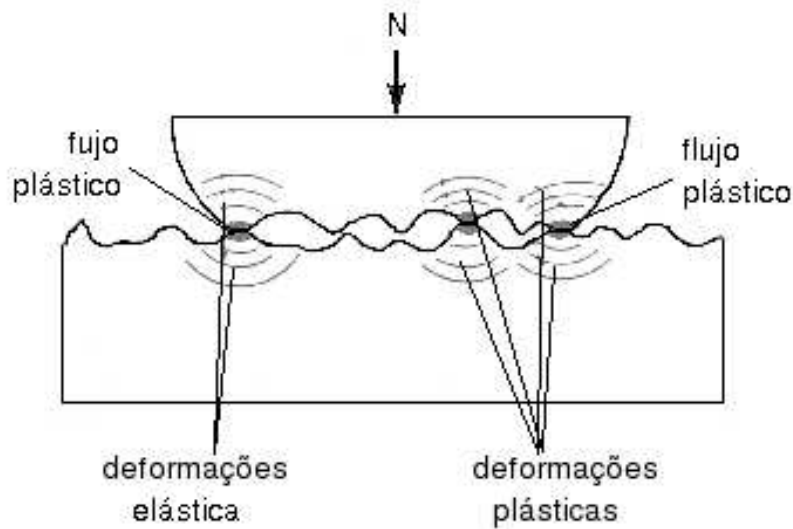


Fig. 1.4: Modelo atualmente aceito representando o contato entre dois corpos, proposto originalmente por Bowden e Tabor. Observe que são poucos os pontos que participam do contato direto, a área deste pontos é conhecida como área de contato real [10].

contato (aparente). Baseados em estudos de microscopia eletrônica, interferometria ótica, métodos elétricos, entre outros, Bowden e Tabor observaram que ao se colocar em contato dois corpos somente alguns pontos da superfície destes corpos é que participam efetivamente do contato, de forma que a **área de contato real** (a soma da área total dos pontos de contato real) se mostra sempre menor que a **área de contato aparente** (área da superfície total). Além disto, seus resultados indicaram que a área de contato real independe do tamanho da superfície mas é diretamente proporcional à carga (força normal). Assim, ao se aumentar a carga, os pontos de contato cedem e modificam sua área de contato de forma a suportar esta nova carga, como se pode apreciar na Figura 1.4.

Experimentos recentes têm demonstrado que o atrito não é independente da velocidade. Observou-se que o coeficiente de atrito diminui com o aumento da velocidade, mas esta dependência é muito fraca de forma a não ser perceptível e, por isto, ainda são aceitos os resultados obtidos por Amontons e Coulomb. Além disto, a própria independência do coeficiente de atrito com a carga tem sido contestada, já que se

verificou que nos casos de forças normais muito altas o coeficiente de atrito diminui. Contudo isto não invalida as análises realizadas por Bowden e Tabor já que eles discutiram muito sobre a importância do caráter plástico ou elástico dos pontos de contato, propriedades estas que estão diretamente relacionadas à independência do coeficiente de atrito com a carga.

1.1 A Micro e Nanotribologia

O atrito na micro e nano escala é uma configuração de interesse tanto do ponto de vista tecnológico quanto científico. O ritmo de miniaturização de diversos equipamentos industriais, por exemplo de sistemas microeletromecânicos (MEMS) e sistemas de armazenamento magnético, tem levado os cientistas a desenvolver novas pesquisas a fim de prover aos técnicos e engenheiros dados sólidos que lhes permitam projetar e melhorar estes microdispositivos. Simultaneamente, da perspectiva da ciência pura, os estudos em atrito colocam à prova conceitos tão fundamentais como configurações relacionados com a teoria ergódica, fenômenos quânticos de superfície, mecanismos de conversão de energia, etc. Assim, entende-se que a pesquisa de fenômenos relacionadas ao atrito é muito interessante já que nela se misturam questões tanto fundamentais como tecnológicas.

A partir do final da década de 60 se dá início ao estudo da tribologia em nível micro e nanoscópico, graças aos equipamentos disponíveis, alguns vindos da área de física de superfície, que permitem observar novos e interessantes fenômenos neste nível. Nas seções a seguir se apresenta uma descrição de três das principais técnicas experimentais hoje utilizadas.

1.1.1 Aparelho de Força de Superfície

O aparelho de força de superfície (AFS), inventado 40 anos atrás, foi modificado por J. N. Israelachvili em 1973 para medir o atrito [7, 29]. O AFS consiste de um bloco de mica que é pressionado contra uma superfície na qual existe um filme de lubrificante

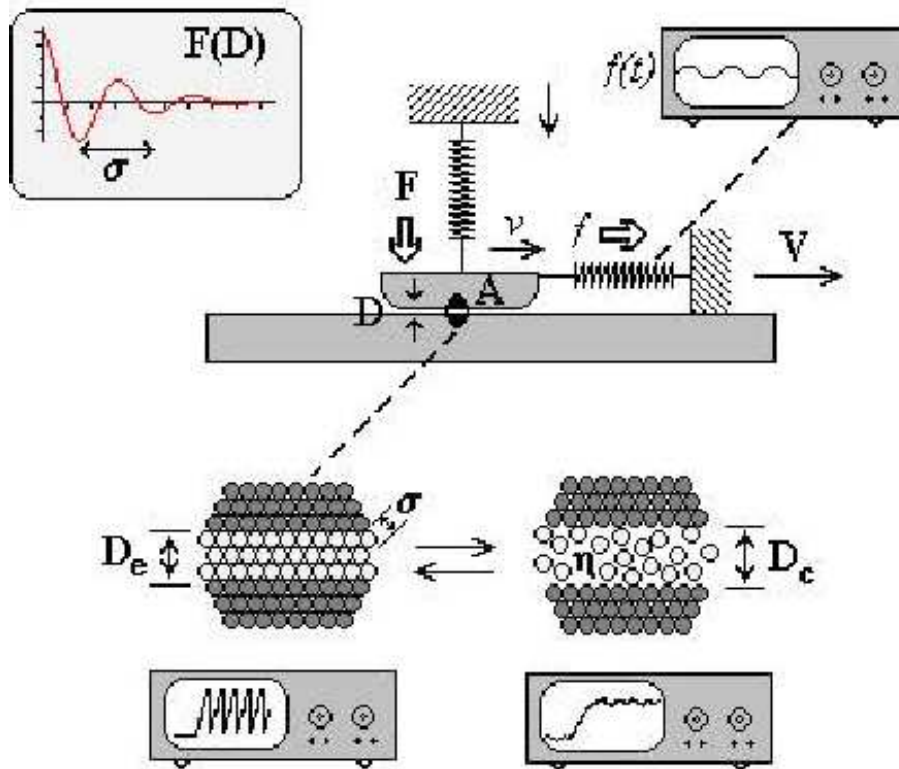


Fig. 1.5: Descrição do aparelho de força de superfície (AFS) na medição da força normal F , e de atrito, f , entre duas superfícies polidas de área A , separadas por uma fina camada de líquido de espessura D . Mediante técnicas espectroscópicas é possível medir com precisão a variação da espessura em tempo real. Em geral a área de contato é de $300 \mu\text{m}^2$ a 5mm^2 e D pode variar entre uma molécula ($D = \sigma - 4\text{Å}$) até 100Å .

(ver fig. 1.5). O material utilizado para o bloco e a mesa é mica, dado o alto grau de polimento que é possível se obter. Neste instrumento, o regulagem da força normal F controla a espessura do lubrificante D , podendo se obter espessuras de apenas uma camada de moléculas do lubrificante.

Muitas pesquisas com o AFS têm mostrado que o tipo de estrutura que se forma entre duas superfícies determina o comportamento do atrito (ver fig. 1.6). Estas estruturas dependem da temperatura, da carga e da velocidade. Assim, quando as camadas que separam as superfícies são poucas, a cristalinidade da superfície pode induzir uma solidificação do lubrificante e o movimento não pode iniciar se a força de atrito estática não for vencida. Esta solidificação faz com que o corpo continuamente alterne momentos nos quais fica detido, com outros nos quais está em movimento. Este

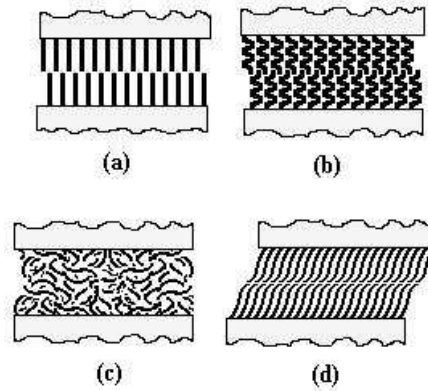


Fig. 1.6: *Diferentes tipos de estruturas que pode adotar o filme que lubrifica um corpo. (a) sólido, (b) amorfo, (c) líquido e (d) super-cinético.*

comportamento é conhecido como movimento de arranca-pára (*stick-slip motion*) e só se obtém na fase em que a estrutura formada é semelhante a um sólido (ver Figura 1.7). Se a estrutura formada pelo lubrificante ficar na fase semelhante a um líquido não haverá atrito estático e sim um atrito cinético. Nesta fase vale a lei de Stokes ou seja, o atrito é proporcional à velocidade (fig. 1.5, embaixo à esquerda). Na fase amorfa o atrito é alto pois ocorre um emaranhado das cadeias moleculares (muitos dos lubrificantes são polímeros). A fase super-cinética é uma condição muito desejada, mas que só acontece em raras ocasiões. Nesta fase, o lubrificante vai da fase amorfa a uma configuração tal que o atrito é muito baixo, e isto ocorre após ultrapassar uma velocidade crítica, v_c .

Estes estados não são intrínsecos ao tipo de lubrificante, pois, como se mencionou anteriormente, a dependência com a velocidade influi no tipo de estrutura que assumirá o lubrificante. Assim, em um deslizamento à alta velocidade, a estrutura assumida é mais parecida ao lubrificante na fase sólida, e no caso de baixas velocidades, é mais parecida à fase líquida.

1.1.2 Microscópio de força atômica ou força de atrito

Introduzido em 1986, o microscópio de força atômica (MFA) permite fazer medições de forças extremamente pequenas entre uma ponta de prova e uma superfície, que pode ser condutora ou isolante. Com este instrumento é possível realizar medidas de

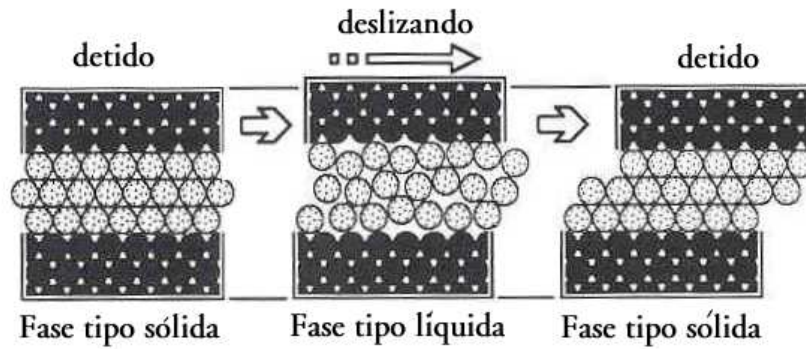


Fig. 1.7: Durante o movimento de “arranca-pára” o lubrificante sofre uma transição de fase, alterna seu estado de sólido a líquido.

força menores que 1 nN . Estas pequenas forças são medidas monitorando-se a flexão da ponta de prova ao deslizar sobre a superfície, mediante a utilização de diversos métodos como reflexão ótica, interferência ótica, capacitância e tunelamento de corrente. As flexões da ponta de prova permitem obter parâmetros relevantes da superfície como a periodicidade e amplitude. A ponta de prova é feita de tungstênio ou diamante com raio entre 10 e 100 nm . Por exemplo, uma deflexão de 0.02 mm equivale a 10 N/m , mas é possível determinar pressões de até 0.2 N/m . Estas varreduras são feitas à velocidade constante ($\approx 400\text{ \AA/s}$) e carga constante (cargas de 1 a $100\text{ }\mu\text{N}$) o que permite calcular qual é a força de atrito que atua sobre a ponta.

Modificações subseqüentes realizadas por Mate et al. [35] ao microscópio de força atômica resultaram no desenvolvimento do microscópio de força de atrito ou microscópio de força lateral. A diferença básica entre os instrumentos é a direção da força aplicada pela superfície sobre a ponta de prova. No caso do microscópio de força atômica a força sobre a ponta de prova é normal à superfície, permitindo traçar o perfil da superfície percorrida; no caso do microscópio de força de atrito a força é na direção do movimento.

Uma das grandes contribuições do microscópio de força de atrito foi a primeira prova experimental de uma violação direta da lei de Coulomb-Amontons, $F = \mu N$. Na Figura 1.8 é possível observar que um aumento na carga normal produz uma diminuição da força de atrito. Isto é uma evidência da não-linearidade do atrito a

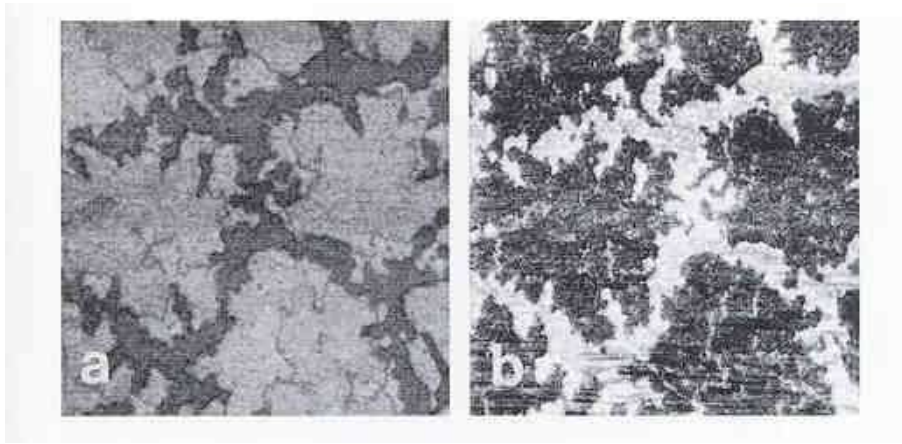


Fig. 1.8: *Mapas de força de atrito para ilhas de C_{60} cristalino em substrato de $GeS(001)$. As áreas escuras representam sítios de baixo atrito e os brilhantes de alto atrito. A força normal é em (a) $N = 6.7 nN$ e em (b) $N = 30 nN$.*

nível nanoscópico [43].

1.1.3 Microbalança de Cristal de Quartzo

A técnica da microbalança de cristal de quartzo (MBQ), das três técnicas apresentadas, é a única que consegue um acesso direto ao atrito à escala atômica i.e., o atrito entre duas monocamadas atômicas por exemplo. E representa, portanto, a fonte experimental mais importante para o nosso estudo. Utilizada pela primeira vez no estudo de atrito por Krim e Widom [28, 66] em 1988, a técnica permite obter o coeficiente de atrito de uma camada de poucos átomos (N , Xe , Kr) sobre um substrato geralmente de ouro ou prata.

Inicialmente, a micro-balança de quartzo era utilizada para determinar a massa de partículas absorvidas na sua superfície. Isto é possível de ser realizado porque o quartzo tem pouca dissipação interna e isto possibilita a sua vibração em uma frequência bem específica (usualmente de 5-10 Mhz). Assim, qualquer excesso de massa resulta numa perturbação na frequência de vibração do quartzo. Desta maneira, a partir da frequência do quartzo (ω'), da variação da frequência observada ($\delta\omega$) e da massa do quartzo (M_q) tem-se que a massa das partículas absorvidas (m_a) está dada por:

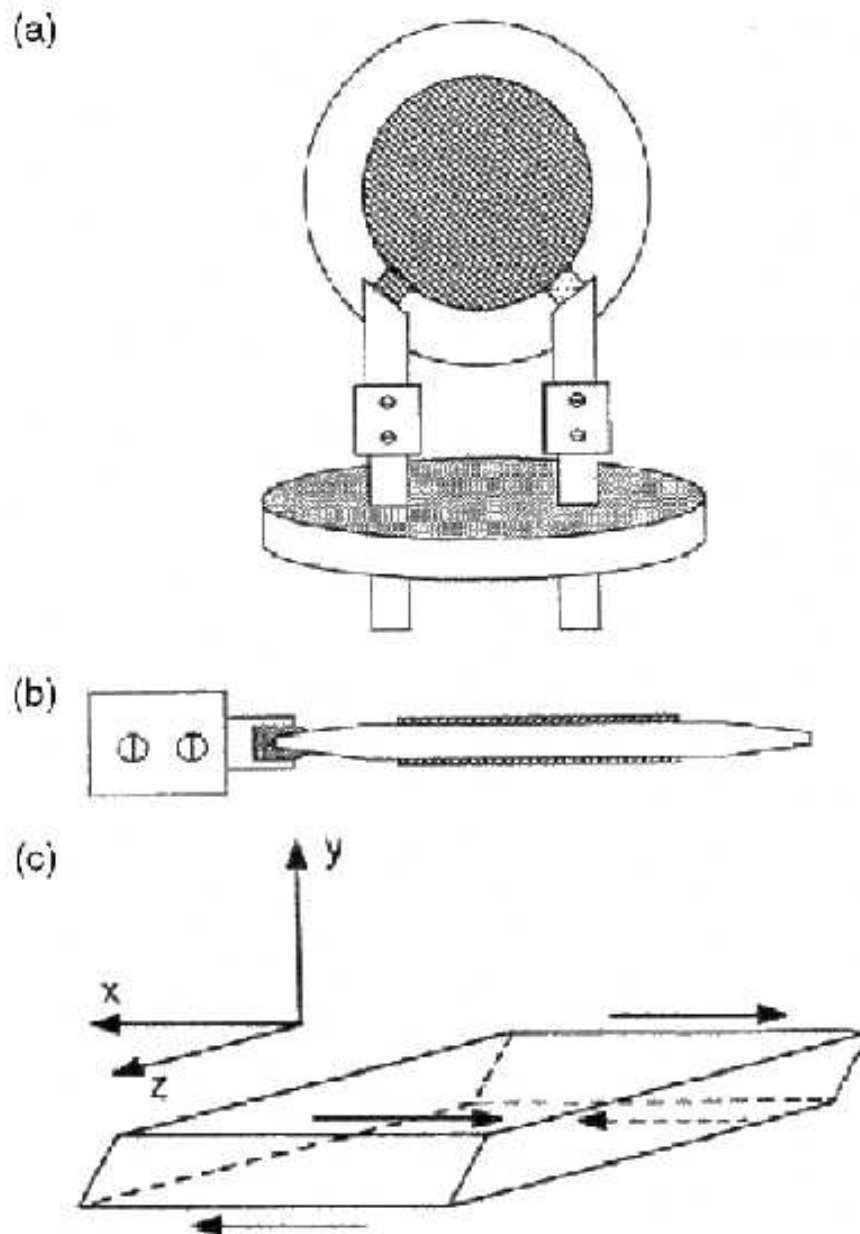


Fig. 1.9: Diagrama esquemático (a) frontal e (b) lateral de uma micro-balança de quartzo. As regiões sombreadas representam eletrodos metálicos evaporados sobre a superfície maior. Filmes finos moleculares de sólidos ou de líquidos absorvidos pela superfície destes eletrodos e representados em (c) podem apresentar deslizamentos mensuráveis como consequência das vibrações transversais da microbalança.

$$m_a = M_q \frac{\delta\omega}{\omega'}$$

Contudo, esta relação supõe que as partículas sobre o quartzo estão fixas ou quase fixas. Agora, se as partículas não estão fixas ao substrato isto se manifesta como uma variação na frequência de vibração do cristal que não corresponde à massa depositada, fato este utilizado por Krim para o cálculo do coeficiente de atrito viscoso.

A microbalança de cristal de quartzo, usada para determinar o coeficiente de atrito viscoso, consiste de um cristal de quartzo retangular em que, sobre suas duas faces, é depositado um material condutor, em geral ouro ou prata, que tem a função de atuar como substrato de um segundo material que chamamos de adsorvato (por exemplo Xe , Kr , H_2O , C_6H_{12}). O material condutor também realiza a função de eletrodos do cristal de quartzo o que possibilita o controle das oscilações que ocorrem no cristal. A aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos do quartzo se traduz como a aplicação de uma força sobre os adsorvatos cuja magnitude está dada pela equação $F = F_0 \exp(i\omega t)$. Assim, segundo Krim et al. [28], as vibrações do cristal de quartzo podem ser aproximadas às de um oscilador harmônico forçado com dissipação proporcional à velocidade. Partindo desta hipótese, calcularam diversas grandezas das quais obtiveram que a relação entre a resistência mecânica R e a reatância mecânica X , para o caso de uma mono-camada, está dada por:

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

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

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

na qual o fator 2 está relacionado com o fato da absorção se dar em ambas os lados do cristal em que foi depositado o metal, e a reactância, X , está relacionada com a variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo, i.e.

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

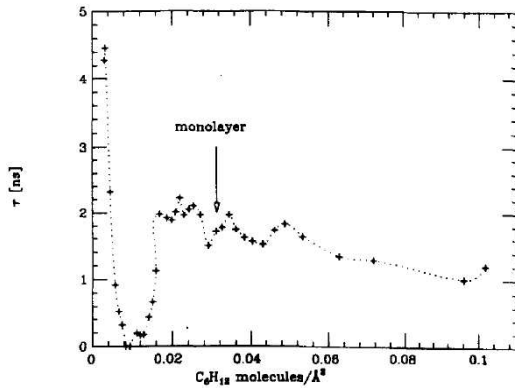
Nesta relação ρ e t são a densidade e espessura do cristal de quartzo, respectivamente. A partir destas equações fica fácil demonstrar que o tempo característico da oscilação do material fisio-absorvido sobre o substrato metálico é dado pela relação

$$\tau = \frac{\delta (1/Q)}{2\delta \omega}, \quad (1.1)$$

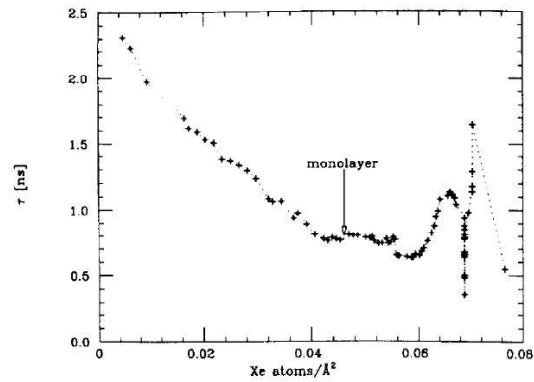
Na Figura 1.10 se pode observar o comportamento de 4 casos diferentes da curva do tempo de deslizamento característico vs a cobertura. Nota-se que o comportamento do tempo característico apresenta um comportamento diferenciado para cada amostra estudada o que é um indicativo de que para cada sistema (conjunto adsorvato/substrato) há uma curva característica associada.

Utilizando a MBQ, Watts et al. apresentam medidas em que comparam o efeito da exposição ao ar das amostras com outras amostras que se mantiveram no vácuo. Isto foi feito a fim de simular o processo de contaminação. Os resultados destes experimentos são apresentados na Figura 1.11. Observa-se que o tempo característico das amostras contaminadas é menor que das amostras limpas. Como existe uma relação de proporção inversa entre o coeficiente de atrito e o tempo de deslizamento, então a contaminação da superfície implica num aumento no coeficiente de atrito. Os autores interpretam este resultado da seguinte forma: a contaminação, principalmente por hidrocarbonetos, cria pontos nos quais os átomos fisio-adsorvidos são apanhados (*pinning centers*) de forma que o atrito, nesse casos, aumenta.

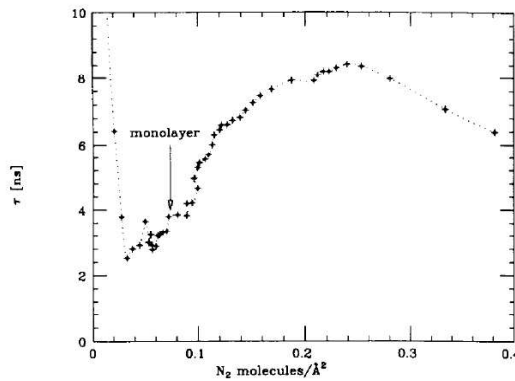
As pesquisas realizadas com a micro-balança de quartzo motivaram cálculos por



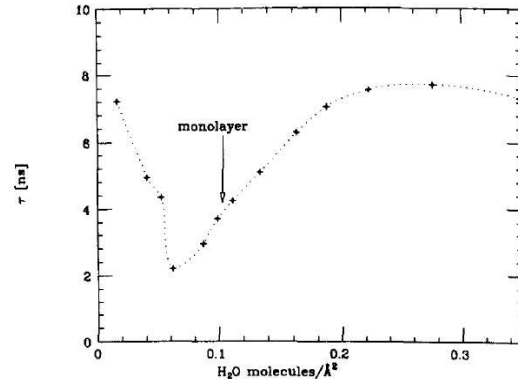
(a) Tempo de deslizamento vs cobertura para água absorvida em prata a temperatura ambiente. O tempo de deslizamento, τ , para o caso de uma mono-camada $\tilde{\text{A}}\text{C}$ de 4 ns .



(b) Tempo de deslizamento vs cobertura para cyclohexano absorvido em prata a temperatura ambiente. O tempo de deslizamento, τ , para o caso de uma mono-camada $\tilde{\text{A}}\text{C}$ de 1.9 ns .



(c) Tempo de deslizamento vs cobertura para nitrogênio absorvido em ouro a 77 K . O tempo de deslizamento, τ , para o caso de uma mono-camada $\tilde{\text{A}}\text{C}$ de 3.5 ns .



(d) Tempo de deslizamento vs cobertura para xenônio absorvido em ouro a 110 K . O tempo de deslizamento, τ , para o caso de uma mono-camada $\tilde{\text{A}}\text{C}$ de 4 ns .

Fig. 1.10: Alguns resultados obtidos com a micro-balança de quartzo por Krim et al [32].

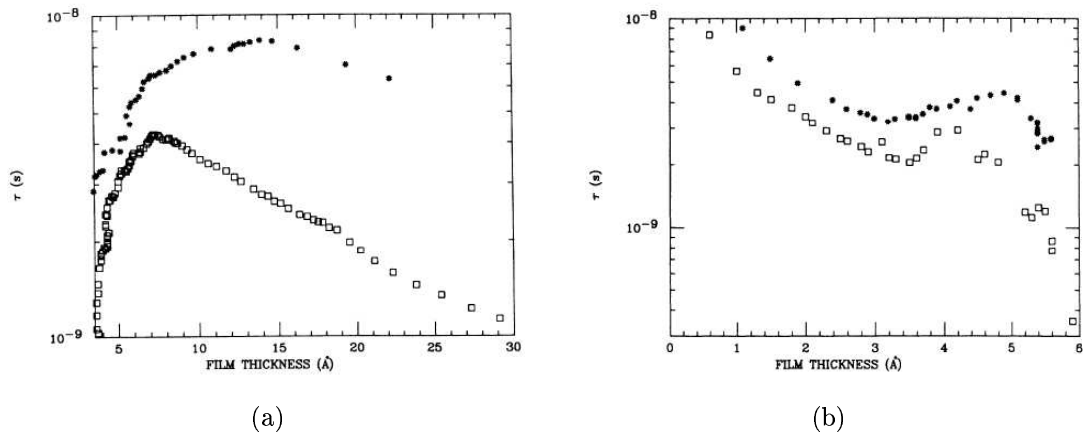


Fig. 1.11: Efeito da ação de impurezas sobre o tempo de deslizamento nas medidas realizadas com a micro-balança de quartzo [66]. Os quadrados representam as amostras contaminadas e os asteriscos as amostras limpas. Na Figura (a) o adsorvato é N e na Figura (b) é Kr.

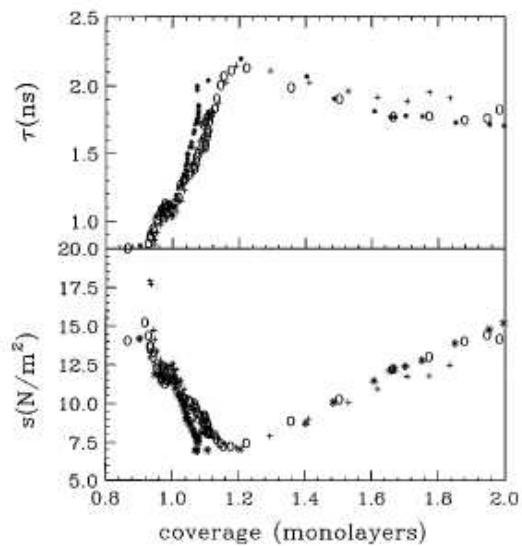


Fig. 1.12: Tempo de deslizamento e atrito por unidade de área $s = \eta v$ (para $v = 1 \text{ cm/s}$) vs a cobertura para três diferentes superfícies de Ag(111) (1 monocamada = $5.970 \text{ átomos/nm}^2$). O atrito por unidade de área para a bicamada de adátomos é de $15.1 \pm 0.5 \text{ N/m}^2$ que é aproximadamente 25% maior que o atrito para uma monocamada $11.9 \pm 0.4 \text{ N/m}^2$. [16].

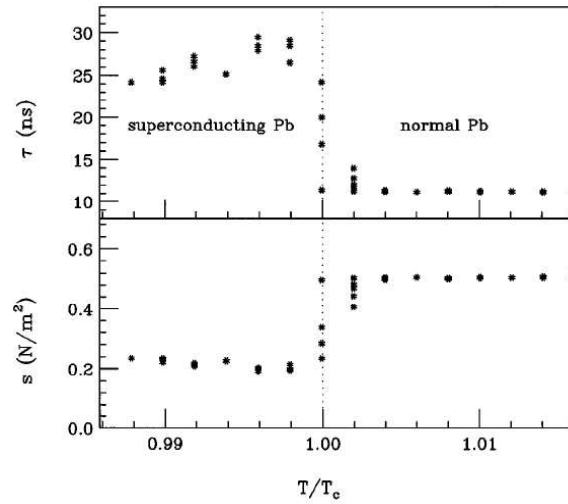


Fig. 1.13: Tempo de deslizamento τ e o atrito por unidade de área $s = \eta v$ (para $v = 1 \text{ cm/s}$) vs T/T_c . [17].

dinâmica molecular para interpretar os resultados experimentais obtidos. Contudo, resultados controversos foram obtidos por grupos diferentes. Algumas pesquisas apontaram como responsáveis pelo atrito em nível nanoscópico os movimentos eletrônicos originados pelo deslizamento da camada adsorvida, enquanto que outras atribuíram às excitações das vibrações atômicas (fônons). Duas tentativas experimentais foram realizadas para elucidar a questão. Daly e Krim estudaram o sistema Xe sobre $Ag(111)$ [16]. O resultado desta experiência foi surpreendente. As pesquisas que indicam que o atrito em nível nanoscópico tem origem eletrônica afirmam que o coeficiente de atrito, para o caso de duas camadas de material absorvido, tem de aumentar em pelo menos 5% do valor obtido para uma mono-camada. Já as pesquisas que defendem a origem fonônica do atrito assinalam que este aumento pode ser de até 100%. Daly e Krim obtiveram que o aumento foi de somente 27%, resultado este, que os levou a afirmar que no sistema deve acontecer uma competição entre os dois mecanismos. O outro trabalho que tenta estudar mais detalhadamente a contribuição eletrônica ao atrito nanoscópico foi realizado por Dayo et al. [17]. Eles utilizaram como material absorvido N_2 e como substrato Pb com 99.9999% de pureza. A idéia foi diminuir a temperatura para abaixo da temperatura de transição supercondutora do chumbo (7.2 K) de forma a mudar o estado de condução deste metal ou seja, mudar para o estado supercondutor. Como

esta mudança de estado implica num aumento nos elétrons de condução (elétrons supercondutores) era de se esperar que este comportamento tivesse um impacto direto no atrito com origem eletrônica mais do que no atrito fonônico, desta forma, seriam capazes de demonstrar o papel fundamental do atrito de origem eletrônica. Os resultados deste experimentos são apresentados na Figura 1.13. Observa-se que no ponto de transição ocorre um aumento abrupto no valor do tempo característico (ou uma diminuição no valor do "shear stress"). A princípio este resultado parece ser adequado e apontar uma contribuição equitativa entre as duas origens do atrito, porém Dayo et al. observaram que não acontece um aumento abrupto na quantidade de elétrons supercondutores. Diversos trabalhos teóricos foram realizados [45, 63, 37, 50] a fim de explicar a causa da mudança abrupta no valor do coeficiente de atrito. Contudo, não existe uma explicação definitiva para configuração: qual das duas contribuições (eletrônica ou fonônica) é a mais importante no caso de substratos metálicos?

Capítulo 2

Pesquisas Teóricas

No capítulo anterior foi exposta uma breve revisão histórica a respeito do atrito, iniciado com os primeiros estudos realizados por Leonardo da Vinci até as últimas pesquisas realizadas com a micro-balança de quartzo. Neste capítulo abordam-se as pesquisas teóricas relacionadas com a micro-balança de quartzo, principalmente de caráter numérico. Também, se trata das pesquisas analíticas realizadas nas quais o foco principal é estabelecer um marco teórico com o qual seja possível compreender qual é a causa do atrito nos resultados das pesquisas realizadas com a micro-balança de quartzo.

2.1 Pesquisas analíticas

Os diferentes métodos experimentais utilizados nestes últimos anos têm incentivado um aumento considerável na participação de diversos grupos teóricos que tentam explicar as novas descobertas, principalmente na área de micro e nano-tribologia. Como foi mencionado anteriormente, três técnicas experimentais têm sido amplamente utilizadas na pesquisa sobre atrito a nível micro e nanoscópico e dentre estas se destaca a desenvolvida por J. Krim e colaboradores [29, 28, 31, 32].

2.1.1 A origem eletrônica do atrito

Poucos anos após as primeiras publicações sobre as pesquisas em atrito realizadas com a micro-balança de quartzo, B. Persson publicou um trabalho teórico no qual estuda a variação da resistividade de um filme metálico, sobre o qual estão absorvidas moléculas

de outro material, com a vida média da vibração paralela ao substrato das moléculas absorvidas como resultado da excitação de pares elétron-buraco (especificamente CO em $Cu(100)$ e H em $Cu(100)$) [40]. Baseado em três pres-supostos, Persson obteve que a relação entre a vida média da vibração paralela ao substrato, τ , e a variação da resistividade com a densidade de partículas absorvidas, ρ , está dada pela relação

$$\frac{1}{\tau} = \frac{n^2 e^2}{M} d \left. \frac{\partial \rho}{\partial n_a} \right|_{n_a=0}, \quad (2.1)$$

onde n é densidade de elétrons de condução, e é a carga do elétron, M é a massa do adsorvato, d é espessura do filme, e n_a é a concentração de adsorvatos. Utilizando a equação (2.1) e resultados experimentais obtidos mediante espectroscopia de absorção no infravermelho por reflexão (IRAS), Persson calcula o τ para vários sistemas (Tabela 2.1).

Tab. 2.1: *Tempo de vida média τ (com origem na excitação de pares elétron-buraco) da vibração paralela ao substrato para vários sistemas (de [40]).*

Sistema	τ (s)
Químio-absorvido	
H/Ni	9.9×10^{-13}
CO/Ni	1.4×10^{-11}
N_2/Ni	4.6×10^{-11}
CO/Cu	3.9×10^{-11}
O/Cu	6.9×10^{-12}
Ag/Ag	1.0×10^{-10}
Físio-absorvido	
CO/Ag	3.6×10^{-10}
C_2H_4/Ag	7.2×10^{-10}
Xe/Ag	$\sim 3.0 \times 10^{-9}$
C_6H_6/Ag	1.4×10^{-9}
C_6H_{12}/Ag	1.7×10^{-9}
C_2H_6/Ag	3.6×10^{-9}

Num trabalho posterior, Persson aplica seus resultados às pesquisas realizadas por Krim et al. e conclui que o coeficiente de atrito experimentado pelas moléculas que compõem o material absorvido, η_t , pode ser expresso pela relação

$$\eta_t = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_e}, \quad (2.2)$$

onde o termo $1/\tau_e$ está relacionado com o amortecimento resultante das excitações dos pares elétron-buraco e $1/\tau_{ph}$ com as perdas originadas pela emissão e absorção de fônons. Persson conclui que a contribuição eletrônica (a contribuição $1/\tau_{eb}$) é de maior importância que a fonônica, porém admite que esta não pode ser desprezada. Esta interpretação dos resultados obtidos com a micro-balança de quartzo deu origem a um debate entre Persson e outros grupos de pesquisas que defendiam uma maior contribuição do termo fonônico na expressão 2.2.

2.1.2 A origem fonônica do atrito

Além da interpretação eletrônica, vários grupos atribuíram às interações fonônicas a responsabilidade pelo atrito medido nas pesquisas de Krim et al. Esta interpretação tem sua origem nas pesquisas realizadas por Sokoloff no final da década de 70, e surge como uma extensão natural às pesquisas realizadas sobre onda de densidade de carga e condutores iônicos utilizando o modelo de Frenkel-Kontorova. Basicamente estes sistemas se caracterizavam pela existência de uma competição entre duas escalas (no caso do sistema estudado por Krim esta competição ocorre entre o parâmetro de rede do adsorvato e o parâmetro de rede do substrato). Assim é possível identificar dois estados bem definidos que podem ser encontrados nestes sistemas: parâmetros iguais ou proporcionais (estado conhecido como sistema comensurado), e parâmetros diferentes (conhecido como estado incomensurado). Nas pesquisas relacionadas ao modelo de Frenkel-Kontova observou-se que sistemas comensurados apresentam certas características próprias: (a) o sistema não pode ser comprimido, ou seja, é difícil mudar a escala interna do sistema, (b) o trabalho termodinâmico reversível necessário para deslizar o sistema em relação ao substrato é grande. Isto se traduz como a existência de atrito estático [51, 53, 62]. Este último ponto é importante porque assinala que em sistemas não comensurados o atrito estático é praticamente nulo [52]. Em termos gerais se pode dizer que o fundamento em que está baseada a hipótese fonônica é a provável

excitação ressonante de alguns modos de vibração dos adátomos como resultado do movimento do substrato (em relação aos adátomos).

A equação fundamental utilizada no estudo do caráter fonônico do atrito em nível nanoscópico é

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + v(|x_n - x_{n-1}|) + \varphi(x_n), \quad (2.3)$$

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

Partindo de uma equação similar à Eq. (2.3) e aplicando o teorema da resposta da flutuação estática, Sacco et al. obtêm que o tensor de atrito viscoso experimentado pelos adátomos está dado pela expressão

$$\overleftarrow{\eta}(\vec{v}) = \left(\frac{\pi}{2k_B T} \right) \sum_{\vec{q}} \vec{q}\vec{q} |\varphi_{\vec{q}}|^2 S(\vec{q}, \omega = \vec{q} \cdot \vec{v}), \quad (2.4)$$

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

A equação 2.4 aparece de forma recorrente tanto em cálculos analíticos quanto em trabalhos numéricos. Nota-se que tomando o primeiro termo da expansão em série de Fourier do potencial gerado pelo substrato e considerando um sistema unidimensional obtém-se que

$$\eta \propto u_0^2 \quad (2.5)$$

Esta proporcionalidade entre o coeficiente de atrito viscoso e o quadrado da corrugação do substrato também foi obtida por Cieplak et al., (t_{ph} é o tempo de vida média dos fônons)

$$\tau(q) = \frac{1}{\eta(q)} \propto u_0^{-2} t_{ph}(q), \quad (2.6)$$

por Grant et al.

$$\eta = \sum u_0^2(\vec{r}, \vec{q}) S(\vec{q}, \omega = 0), \quad (2.7)$$

e por Persson e Nitzan [44], no caso linear de ν e φ ,

$$\eta = \eta_e + C \eta_e u_0^2, \quad (2.8)$$

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

Nos últimos 50 anos a combinação de cálculos analíticos com cálculos realizados por dinâmica molecular tem se mostrado uma fonte de inestimável valor no estudo de fenômenos diversos. No caso do atrito um exemplo claro desta interação obtém-se nas pesquisas realizadas com o modelo de Frenkel-Kontorova onde a pesquisa analítica se nutre diretamente dos resultados obtidos via dinâmica molecular e vice-versa. Um outro exemplo que é de suma importância para uma compreensão de fenômenos dissipativos em nível atômico e molecular mas que tem sido pouco explorada pelas pesquisas em atrito, é o modelo Fermi- Pasta-Ulam (FPU). Em meados da década do 50 Fermi, Pasta e Ulam [36, 25, 38, 54], utilizaram a seguinte equação em diferenças finitas

$$\frac{d^2x}{dt^2} = (x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_i) + \beta [(x_{i+1} - x_i)^3 - (x_i - x_{i-1})^3] \quad i = 1, 2, \dots, 64 \quad (2.9)$$

a fim de estudar o efeito da anarmonicidade sobre um conjunto de osciladores harmonicamente acoplados. Nesse experimento numérico eles excitaram o primeiro modo de vibração do sistema com o objetivo de observar o efeito da anarmonicidade so-

bre a equipartição da energia, porém, ao contrário do esperado, a energia não fluiu aos modos de ordem superior mas se manteve oscilante entre os modos cujas ordens eram adjacentes à do modo inicialmente excitado. À primeira vista este resultado parece uma violação explícita ao teorema ergódico, porém, os resultados de Kolmogorov, Arnold e Morse (teorema KAM) permitiram a Chirikov [12, 27], Ford [22] e outros, entender a causa desta aparente contradição. O teorema KAM garante que, se a perturbação aplicada ao hamiltoniano harmônico é fraca, as distorções provocadas no touro desenhado pelo sistema no espaço de fase são mínimas. Fisicamente isto implica que é muito provável encontrar o sistema estudado por FPU fora da região caótica onde é de se esperar que se verifique a condição de equipartição da energia. Baseado nestes resultados, Sokoloff estuda a possibilidade de se terem sistemas em que o atrito fonônico experimentado seja nulo [60, 59]. Para isto acontecer, além do sistema estar em baixa temperatura, ele tem que ser pequeno, já que os modos de vibração resultariam bastante espaçados entre eles de forma a diminuir a probabilidade de intercâmbio energético entre modos "vizinhos". Além da possibilidade de se ter sistema sem atrito fonônico, outra característica dos sistemas anarmônicos é que, à diferença do caso harmônico, ao entrarem em ressonância os osciladores anarmônicos não absorvem energia infinitamente. Existe uma quantidade limite que pode ser absorvida e no momento em que este limite for alcançado o sistema inicia um intercâmbio energético com a fonte excitante. Em resumo, podemos ver que a introdução de termos anarmônicos no potencial de interação pode ser, por si só, a causa do atrito a nível nanoscópico [57].

2.2 Cálculos por Dinâmica Molecular

Dada a complexidade dos fenômenos que ocorrem no interior da rede de adátomos que desliza sobre uma superfície, como resultado da ação de uma força externa, as pesquisas com dinâmica molecular têm se mostrado de importância fundamental no auxílio tanto de cálculos analíticos como na própria compreensão de resultados ex-

perimentais. Esta complexidade é tal que muitas pesquisas, mesmo com dinâmica molecular, são realizadas considerando modelos unidimensionais e lineares. Conforme o potencial de interação inter-adátomo classificam-se os modelos utilizados. Se o potencial é o harmônico os modelo entram na categoria de modelos de Frenkel-Kontorova (**FK**) e se o potencial é o de Lennard-Jones 6 – 12 (**LJ**) o modelo recebe o nome do modelo de Lennard-Jones. Além destes, também são utilizados o potencial Morse e o exponencial. Dado que o sistema mais estudado é o de Frenkel-Kontorova há uma tendência em chamar os modelos com outros potenciais de modelos de Frenkel-Kontorova generalizados.

Os modelos até aqui citados são todos similares pois a interação entre as partículas é direta, i.e., a partícula i interage com a $i + 1$ e $i - 1$ diretamente, porém no primeiro modelo desenvolvido a fim de entender o atrito em nível nanoscópico esta interação não era direta e sim mediada por um terceiro corpo. Este modelo é conhecido como modelo de Tomlinson como homenagem a seu criador.

2.2.1 O modelo de Tomlinson

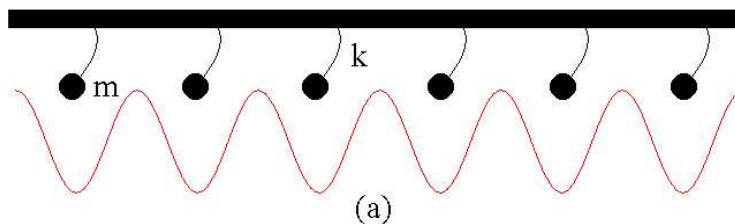


Fig. 2.1: *Modelo de Tomlinson, m é a massa das partículas adsorvidas e k é uma medida da interação destas partículas com o resto do corpo.*

O modelo de Tomlinson (1926) foi a primeira tentativa de explicar a nível atômico a lei do atrito de Coulomb-Amontons. Tomlinson considerou os átomos da superfície superior, que estão em contato direto com os da outra superfície, como osciladores harmônicos independentes ligados ao resto do corpo do material através de molas de constante elástica k . A superfície inferior, ou substrato, é representada por um potencial senoidal fixo conforme pode ser visto na Figura 2.1.

Ao aplicar uma força sobre o corpo superior capaz de tirar os átomos superficiais dos mínimos do substrato, considera-se que estes átomos “pulam” repentinamente de uma posição de equilíbrio à outra. Tais “pulos” fazem com que estes átomos vibrem e supõe-se que a energia cinética das vibrações transfere-se integralmente ao interior do corpo. Ao supor que estes movimentos são instantâneos e que esses átomos superficiais não interagem uns com os outros é possível obter uma das leis de Coulomb-Amontons.

A equação de movimento para o l^{mo} átomo, no caso unidimensional e à temperatura zero, pode-se escrever

$$m \frac{d^2 x_l}{dt^2} = -\gamma \frac{dx_l}{dt} - f \sin \left(\frac{2\pi}{a} x_l \right) - k (x_l - x_l^0), \quad (2.10)$$

onde m é a massa do átomo, x_l é sua posição na rede, γ é uma constante de amortecimento fenomenológica que dissipa o calor gerado. O termo $f \sin \left(\frac{2\pi}{a} x_l \right)$ representa o substrato.

Weis e Elmer [20] estudam um modelo em que misturam a proposta original de Tomlinson com o modelo de Frenkel-Kontorova. Nesse trabalho reúnem-se as qualidades de ambos os modelos. Assim átomos vizinhos ficam acoplados. Como resultado desta fusão, o novo modelo apresenta a transição de fase própria do modelo de Frenkel-Kontorova. No âmbito do atrito, Weis e Elmer obtiveram que a amplitude do potencial, que descreve o substrato, influi na existência ou não do atrito, tanto estático quanto dinâmico.

2.2.2 O modelo de Frenkel-Kontorova

Como já foi dito, é provável que este modelo seja o mais estudado de todos. O modelo foi originalmente desenvolvido para o estudo de deslocamentos dinâmicos em cristais por Frenkel e Kontorova, mas tem sido utilizado no estudo de densidade de ondas carregadas, condutores super-iônicos, filmes adsorvidos em superfícies, junções de Josephson, crescimento epitaxial de filmes, fases incomensuráveis em dielétricos, cadeias magnéticas, modelos não lineares de DNA, etc. Na sua versão clássica, o modelo descreve um conjunto de partículas que interagem através do potencial harmônico e estão

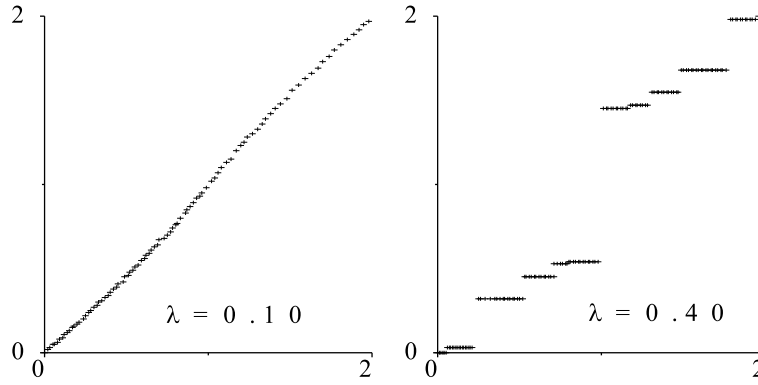


Fig. 2.2: *Comportamento da função hull para o modelo de FK antes e depois da transição por ruptura de analiticidade. Nesta Figura $\lambda = (2\pi/a)^2 u_0$.*

sujeitas a um potencial externo periódico:

$$m \frac{d^2 x_l}{dt^2} + \frac{2\pi u_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_l\right) - k(x_{l+1} + x_{l-1} - 2x_l) = 0, \quad (2.11)$$

onde m é a massa das partículas, u_0 e a são a amplitude e período do potencial externo, e k é a constante elástica de acoplamento inter-partícula.

No final da década de 70, Aubry demonstrou a existência de uma transição no caráter analítico da função que descreve o estado base do modelo de FK, hoje conhecida por transição por ruptura da analiticidade (ver fig. 2.2) [8]. Ele mostrou que esta transição está diretamente relacionada com o desaparecimento do toro de Kolmogorov-Arnold-Moser (conhecido como toro KAM) no mapa padrão, o que implica em uma transição para um estado caótico. Aubry observou que esta transição acontece para valores de u_0 que são maiores que um certo valor crítico u_0^c . Porém, para esta transição ter lugar, a relação entre o parâmetro de rede das partículas acopladas e o período da função senoidal tem que ser um número irracional [47, 4, 5, 15]. Uma das implicações físicas da transição por ruptura de analiticidade é a o aparecimento de “gaps” no espectro de fônons. Além deste “gaps”, o expoente de Lyapunov muda de zero para valores maiores que zero no caso de valores de u_0 maiores que u_0^c (o que verifica a

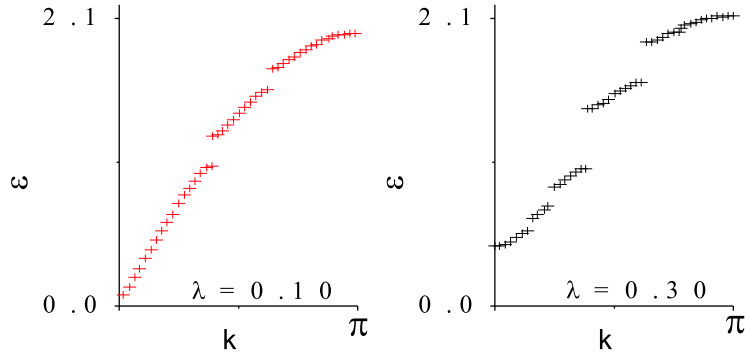


Fig. 2.3: *Curvas de dispersão para o modelo de FK linear para diferentes valores de $\lambda = (2\pi/a)^2 u_0$.*

transição para o estado caótico quando $u_0 > u_0^c$). Um comportamento similar se obtém para o valor da força de "depinning" necessária para iniciar o movimento das partículas; como se observa na Figura 2.4, para valores abaixo daqueles da transição (no caso da Figura $\lambda = 0.2$), não existe força de "pinning". Porém, além do ponto de transição este comportamento muda e é necessário aplicar uma força F para iniciar o movimento das partículas. Este comportamento é especialmente interessante no caso do estudo de atrito estático, mesmo em sistemas incomensurados podemos encontrar valores finitos de atrito estático.

Muito antes das pesquisas de Aubry, a pesquisa de Frank e Merwer [23] já representavam um marco nas pesquisas relacionadas ao modelo de FK. Neste trabalho, eles estudam as propriedades estáticas do modelo de FK clássico. Partindo da equação

$$x_{l-1} + 2x_l + x_{l+1} = \frac{2\pi u_0}{k a} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x_l\right),$$

passando-a ao contínuo, considerando somente os termos de primeira ordem, Frank e Merwer obtiveram que

$$\frac{d^2 x}{dl^2} = \frac{2\pi u_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a} x\right)$$

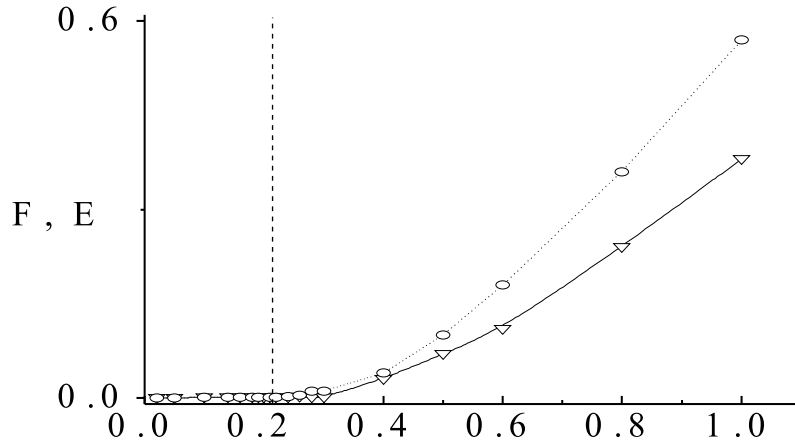


Fig. 2.4: *Variação da barreira de potencial de Pierls-Nabarro E e da força de pinning como uma função de $\lambda = (2\pi/a)^2 u_0$.*

Esta equação admite como uma de suas soluções

$$x = \left(\frac{\pi}{2}\right) \arctan \left[\exp \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{a}{u_0}} \right) \right]$$

Esta solução encontrada por Frank e Merwer à equação de FK foi reencontrada por Skyrme [55] num estudo realizado sobre interações fortes não lineares, especificamente, no caso de campos escalares em uma dimensão. Como Skyrme desconhecia o trabalho de Frank e Merwer (o mesmo do trabalho de Enneper de 1870 [19] sobre superfícies de curvatura negativa, que é onde aparece por primeira vez) e batiza a equação de equação de sine-Gordon (sG) fazendo um trocadilho da conhecida equação de Klein-Gordon.

À diferença da equação de FK, a equação de sG é uma equação diferencial contínua

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - b^2 k \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \varepsilon_0 \sin \left(\frac{2\pi}{b} \phi \right).$$

Esta equação admite três tipos de soluções diferentes, a solução linear ou fônons

$$\phi(x, t) \propto \exp(i\omega t - ikx),$$

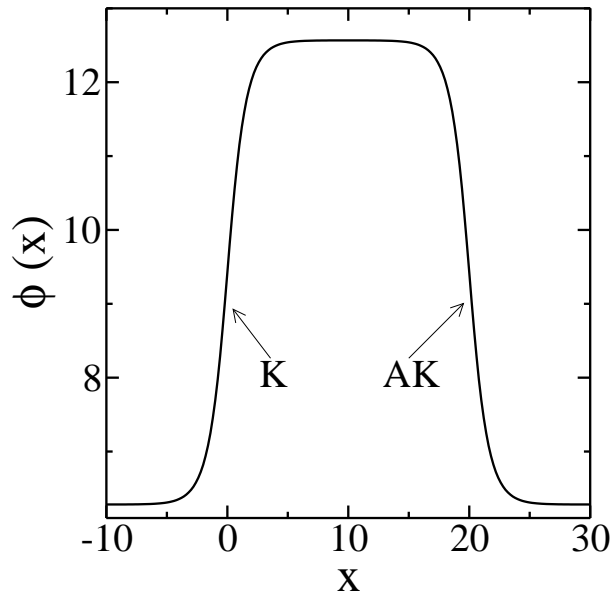


Fig. 2.5: Par kink (K) antikink (AK) num instante t .

a solução não linear conhecida por kinks/antikinks ou sólitons topológicos

$$\phi(x, t) = \pm 4 \arctan [\exp(-\sigma\gamma(v)(x - vt))],$$

onde $\sigma = \pm 1$ é a carga topológica (esta carga define se é um kink ou um anti-kink), $\gamma = 1/\sqrt{1 - (v/c)^2}$ é o fator de contração de Lorentz ($c = a\sqrt{k}$) e v é a velocidade com que se desloca o sóliton.

Além da solução de fônons e kinks/antikinks, a equação de sG admite outra solução, “breather” ou sólitons dinâmicos, os quais são oscilações espacialmente localizadas

$$\phi(x, t) = 4 \arctan \left[\left(\frac{\sqrt{1 - \Omega^2}}{\Omega} \right) \frac{\sin(\Omega t)}{\cosh(x\sqrt{1 - \Omega^2})} \right],$$

onde Ω é a frequência do “breather”.

No final da década de 70 e início da década de 80 múltiplas pesquisas foram realizadas a fim de alcançar uma maior compreensão das propriedades físicas relacionadas à solução da equação de sG. Fogel et al. [21] estudam o efeito de perturbações sobre a dinâmica da equação de sG a fim de simular os efeitos de impurezas e defeitos. Currie et al. [14] estudam numericamente a situação abordada por Foegel et al. tanto no caso contínuo quanto para o caso discreto. Eles obtiveram que os modos não lineares

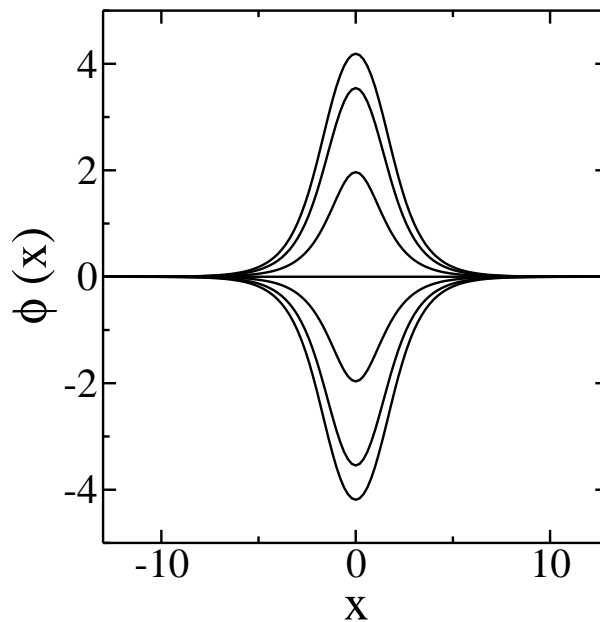


Fig. 2.6: “Breather” ou sóliton dinâmico em diferentes instantes de tempo. O “breather” é uma oscilação espacialmente localizada que oscila com frequência Ω .

(kinks) podem ser fortemente acoplados aos modos lineares (fônons). Peyrard e Kruskal [48] estudaram com maior profundidade o efeito do caráter discreto sobre a dinâmica dos kinks mediante dinâmica molecular isto é, o comportamento dos kinks no modelo de FK. O trabalho Peyrard e Kruskal consistia em excitar um kink no modelo de FK e observar seu comportamento. Eles obtiveram que à medida que o tempo transcorre a velocidade do kink decresce como se mostra na Figura 2.7. Também perceberam que a taxa de perda de energia está relacionada com a velocidade do kink: quanto mais rápido se move o kink mais energia dissipa. No caso em que uma força externa atua sobre as partículas, Peyrard observou que o kink irradia o excesso de energia a fim de manter sua velocidade constante. O trabalho de Peyrard se complementa com o trabalho realizado por Boesh et al. [9]. Eles estudaram o caso de kinks presos na barreira de potencial de Peierls-Nabarro e observaram a emissão de radiação vista por Peyrard. Ishimori e Munakata [26], previamente ao trabalho de Peyrard et al., tinham calculado analiticamente o efeito da discretização do espaço sobre a propagação dos kinks junto à emissão de radiação de fônons, predominantemente na direção oposta ao movimento do kink.

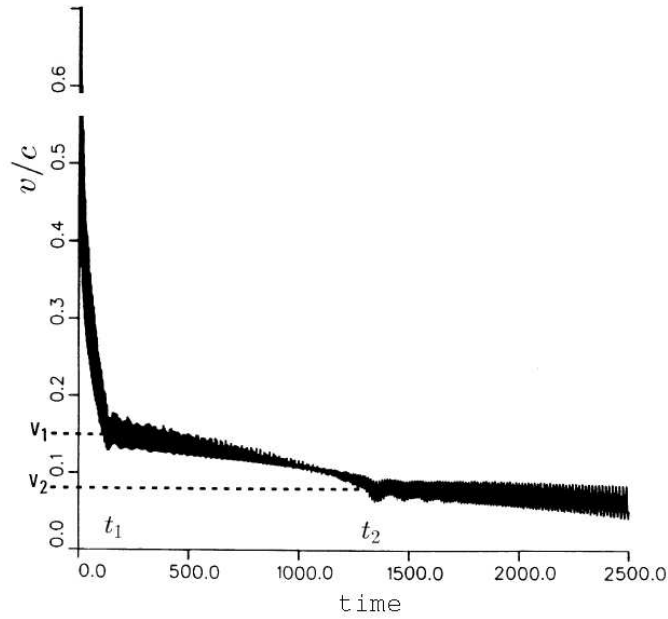


Fig. 2.7: *Variação da velocidade do kink livre versus o tempo. A velocidade inicial do kink é $v_0 = 0.8$ e os parâmetros do sistema são $u_0 = \frac{a}{1.805\pi}$, $k = 1$ e $m = 1$*

Rossenau [39] encontrou uma expressão analítica que descreve aproximadamente o modelo de FK. Desafortunadamente esta expressão é sumamente complexa e é difícil de obter resultados concretos a partir dela. É por isso que a grande maioria das abordagens ao modelo de FK são obtidos a partir de simulações numéricas. Assim, tem se introduzido modificações à equação original de FK e estudado os efeitos que estas modificações produzem sobre suas propriedades. Uma primeira modificação foi explorada por Peyrard [49] que modificou o potencial periódico externo que atua sobre o sistema de partículas. Como resultado desta variação a barreira de potencial de Pierls-Nabarro¹ mudou o que implicou numa alteração do valor do atrito experimentado pelo kink como resultado da irradiação de fônons. Além de modificar o potencial externo é possível modificar o potencial inter-partícula, basicamente introduzindo termos não harmônicos no potencial de interação. Tal mudança introduz uma série de novos fenômenos como, por exemplo, ruptura da simetria “kink-antikink”, novos sóli-

¹ Aproximar o modelo de Frenkel-kontorova através de um gás de quase partículas (kinks/antikinks) implica em considerar que estas quase partículas possam estar em movimento ou em repouso dependendo da energia desta quase partículas. Esta barreira aparece como resultado da existência de um potencial externo sobre as partículas e a sua comensurabilidade com este potencial externo

tons dinâmicos (ondas supersônicas), ruptura da cadeia de partícula como resultado da repulsão dos “antikinks”, etc [34, 11].

2.2.3 O modelo de Lennard-Jones

Ainda que o modelo de Lennard Jones possa ser pensado como uma generalização do modelo de Frenkel-Kontorova, nesta subseção apresentam-se os resultados de uma série de pesquisas feitas com este modelo. A motivação principal disto é que, diferentemente das pesquisas feitas com o modelo de FK, em que geralmente o objetivo principal são as propriedades do modelo *per se*, o modelo de Lennard Jones (LJ) tem-se utilizado na descrição dos resultados experimentais obtidos no estudo com a micro-balança de quartzo.

A equação diferencial que determina a posição da i^{ma} partícula, no modelo de LJ é

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} - m \eta_e \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{\partial V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\mathbf{r}_i} + \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\mathbf{r}_i} + \mathbf{f}_i + \mathbf{F}_{ext} \quad (2.12)$$

onde m é a massa dos átomos, η é a matriz dos coeficientes de atrito que simula a conversão de energia através das interações dos elétrons,

$$\eta_e = \begin{pmatrix} \eta_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{\perp} \end{pmatrix}; \quad (2.13)$$

$V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ é o potencial de interação entre os átomos i^{ma} e j^{ma} , neste caso o potencial de Lennard-Jones

$$V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)^6 \right]; \quad (2.14)$$

\mathbf{F}_{ext} é uma força externa aplicada usada para calcular a resposta do sistema; \mathbf{f}_i é um termo que simula os movimentos de vibração do substrato, definido por suas propriedades estatísticas (ruído branco)

$$\langle \mathbf{f}_i(t) \rangle = 0 \quad (2.15)$$

$$\langle \mathbf{f}_i(t), \mathbf{f}_j(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - t') \delta(i, j) / m;$$

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

$$U(\mathbf{r}_i) = U_0(z) + U_1(z) \sum_{j=1}^n \cos(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_i) \quad (2.16)$$

onde \mathbf{k}_j são os vetores recíprocos da rede. O primeiro termo em 2.16 descreve a interação média dos adátomos com o substrato e o segundo termo descreve a corrugação periódica. Expressões para $U_0(z)$ e $U_1(z)$ foram derivada por Steel supondo que o potencial $U(\mathbf{r}_i)$ é a soma de potenciais de Lennard-Jones entre a primeira camada de adátomos e o substrato, porém, quando usado para simular substratos metálicos é necessário ter em consideração a blindagem da nuvem eletrônica.

Usando este modelo, Persson pesquisa um sistema que é parecido ao estudado por Krim e colaboradores, contudo esta pesquisa não tem por objeto dar uma explicação aos resultados obtidos por Krim et al. com a microbalança de quartzo mas sim o estudo da lubrificação molecular. O método utilizado por Persson para o cálculo do coeficiente de atrito é o método que pode ser considerado como o método padrão para o cálculo do coeficiente de atrito nas simulações por dinâmica molecular. Este método consiste em aplicar uma força externa a cada átomo que compõe o sistema adsorvido (adsorvatos ou adátomos) e como resultado desta força os adsorvatos iniciam o movimento acelerado até que a força de atrito equilibre a força externa aplicada. Segundo Persson se a velocidade atingida pelo conjunto de adsorvatos é menor que a velocidade do som e menor que a velocidade de Fermi do substrato (no caso de substratos metálicos) a força de atrito que atua sobre os adsorvatos tem que verificar a relação

$$F_{ext} = m\eta_t v, \quad (2.17)$$

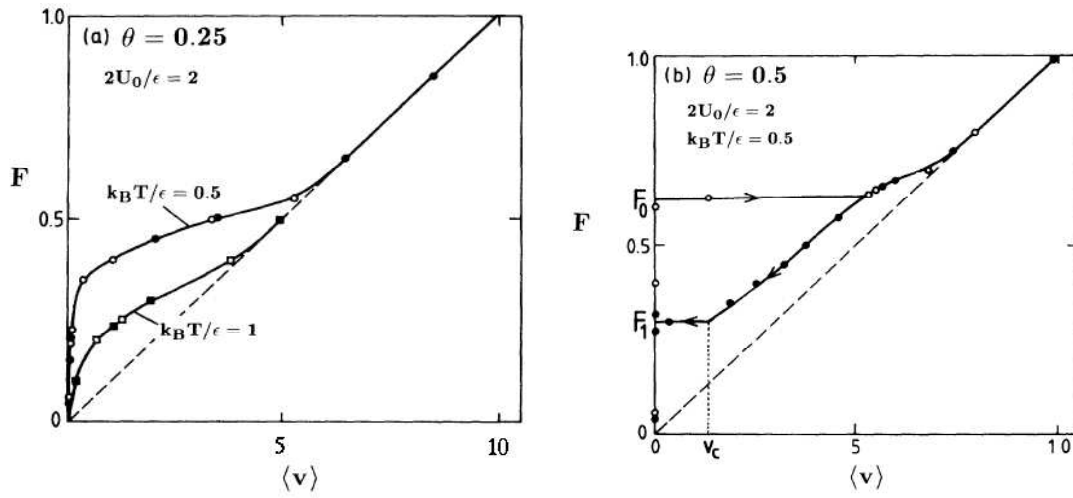


Fig. 2.8: *Comportamento da força como função da velocidade aplicada nos casos: (a) o sistema está no estado quase líquido e (b) no caso em que o sistema está no estado sólido.*

onde m é a massa dos adátomos. Desta forma é possível obter o valor da constante de atrito viscoso para o sistema adsorvatos-substrato. O objetivo específico de Persson foi estudar o movimento de arranca-pára (stick-and-slip motion). Para isto, ele utiliza como potencial do substrato a forma

$$U(r_i) = u_0 \left[2 - \cos\left(\frac{2\pi}{a}x_i\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{a}y_i\right) \right],$$

na qual a é o parâmetro de rede. Os parâmetros utilizados por eles foram tais que o adsorvato fosse Xe e o substrato $Ag(100)$ [41]. Persson obteve que o comportamento da velocidade como função da força aplicada está diretamente relacionado com a estrutura adotada pelos adátomos sobre o substrato, se a concentração de partículas é tal que os adátomos se encontram num estado quase líquido (veja a Figura 2.8a). No caso em que o estado dos adátomos é parecido ao de um sólido a curva é a descrita na Figura 2.8b. Observa-se que no caso em que o sistema se encontra no estado quase líquido não há “atrito estático”. Por menor que seja a força aplicada ao sistema de adátomos, estes iniciam o movimento. Assim seu comportamento é similar ao de um líquido. Segundo Persson este comportamento está de acordo com os resultados experimentais obtidos por Yoshizawa e Israelavili que estudaram o atrito experimentado

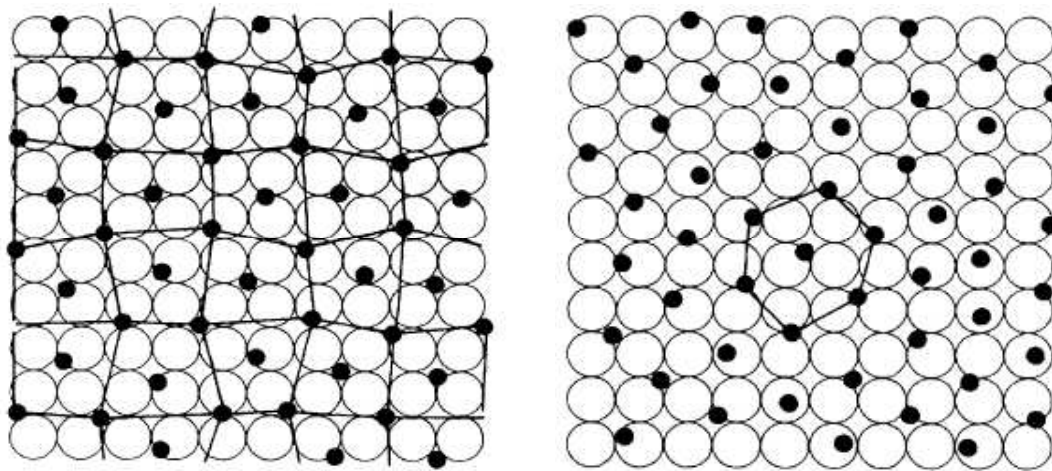


Fig. 2.9: A concentração das partículas sobre o substrato, medida através da cobertura, determina se a estrutura adotada pelos adsorvatos estará (a) comensurada com o substrato ("pinning state") ou (b) estará incommensurada com o substrato o que influi diretamente no valor do atrito experimental pelo sistema.

pelo Hexadecano ($n - C_{16}H_{34}$) com o aparato de força atômica e não observaram o movimento de "arranca-pára" quando a temperatura era de $T = 25^\circ C$. No caso em que o estado é de tipo sólido a curva F vs v apresenta histerese. Isto pode ser observado na Figura 2.8, partindo de um sistema termalizado com $\langle v \rangle = 0$ se observa que é necessário atingir um valor crítico F_0 para que os átomos iniciem o movimento: Diminuindo a força gradativamente, se observa que ao atingir um valor de força F_1 o sistema pára abruptamente, ou seja, passa de $v = v_c$ a $v = 0$, o interessante é que o valor desta força é tal que $F_0 > F_1$. Segundo Persson este tipo de comportamento explica o movimento de "arranca-pára" observado nas pesquisas com o aparelho de força atômica [67]. O fato mais importante apontado por Persson nesta pesquisa é o papel fundamental desempenhado pela "cobertura" do substrato por parte dos adátomos. Nos seus cálculos com dinâmica molecular este parâmetro foi definido como a razão entre o número de partículas no adsorvato (N) e o número de partículas no substrato (M),

$$\theta = \frac{N}{M},$$

Cieplak et al. [13] estudaram um sistema similar ao usado por Persson, mas com

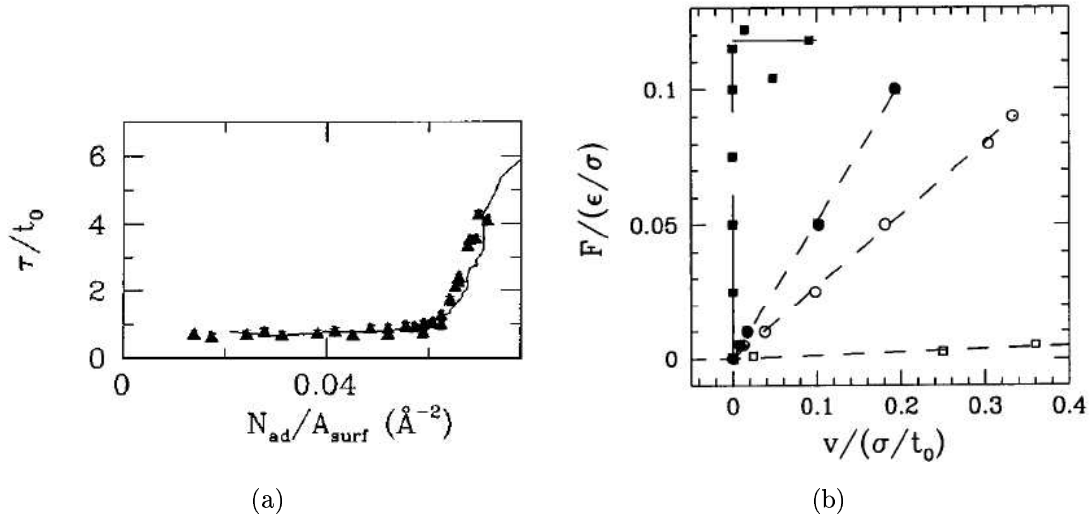


Fig. 2.10: (a) Resultados da simulação (triângulos) realizada por Cieplak et al. [13]. A curva contínua representa o resultado experimental obtido por Krim et al. Os dados foram todos divididos pelo tempo característico, t_0 e logo divididos por 1000 a fim de ajustar a curva experimental. (b) Relação entre v e F para diferentes comensurações do sistema ($\sigma = 1.12r_0$, $t_0 = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$). Na figura os círculos cheios representam o sistema no estado fluido e os círculos abertos, em estado sólido.

o fim de compreender a origem do atrito nas medidas realizadas por Krim et al. para o sistema Kr/Au . A principal diferença com o modelo estabelecido por Persson, além do fato de realizar as contas para o caso tridimensional, é a forma do potencial de interação dos adsorvatos com o substrato,

$$U(\mathbf{r}) = \epsilon' \left[U_0(z) + f U_1(z) \sum_{i=1}^3 \cos(k_i \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.18)$$

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

$$U_1(z) = \alpha \exp(-g_1 z) \sqrt{\frac{\pi}{2g_1 z}} \left[\frac{\sigma_{Kr/Au}^6}{30} \left(\frac{g_1}{2z} \right)^5 - 2 \left(\frac{g_1}{2z} \right)^2 \right] \quad (2.19)$$

onde $\alpha = 4\pi\epsilon_{Kr/Au}A^6/\sqrt{3}$ com $\epsilon_{Kr/Au}/\epsilon_{Kr} = 1.19$, $g_1 = 4\pi/\sqrt{3}$ e $z\sigma_{Kr/Au}/\sigma_{Kr} = 0.97$, sendo ϵ_{Kr} e σ_{Kr} os parâmetros de LJ para no caso do Kr . Um ponto importante

a ser destacado em relação a esta pesquisa é que o termostato somente foi aplicado na direção z , perpendicular à aplicação da força externa. Com este modelo Cieplak et al. conseguiram reproduzir os resultados experimentais obtidos por Krim et al. ajustando o parâmetro f da equação 2.18. Eles esperavam que este parâmetro fosse aproximadamente 0.1 ou 0.2 dado que a modelagem da interação do substrato com os adátomos através do potencial de LJ não é apropriada porque os elétrons do Au são não localizados, porém a diminuição foi além do esperado $f = 0.03$, resultado este que não foi possível explicar.

Além de conseguir reproduzir os resultados de Krim et al., Cieplak et al. estudaram o efeito do estado do adsorvato sobre o atrito, com resultado surpreendente. Obtiveram que quando o adsorvato está no estado fluído o atrito é maior que no caso em que está em estado sólido. Isto pode ser observado na Figura 2.10 (b), onde os dados representados pelos círculos fechados são obtidos para temperatura o dobro que no caso dos dados representados pelos círculos abertos. Desta forma eles simulam o estado cristalino (círculos abertos) e o estado fluído (círculos cheios). Simultaneamente estudaram o efeito da maior ou menor corrugação do substrato. Como era esperado, observaram que no caso de máxima cobertura e grande corrugação o sistema experimentou atrito estático (dados representados pelos quadrados cheios) e que ao se diminuir esta corrugação mantendo a comensuração o atrito estático desaparecia. Em resumo, o trabalho de Cieplak et al. permitiu compreender efetivamente os resultados obtidos por Krim et al. Porém, provocou uma polêmica: segundo eles o atrito em nível microscópico tem sua origem nas interações fonônicas contradizendo, até certo ponto, o afirmado por Persson no seu trabalho teórico.

Persson e Nitzan [44] estudaram por dinâmica molecular o sistema $Xe/Ag(111)$ com a finalidade de abordar os resultados experimentais obtidos por Krim et al. (ver Figura 1.12). Para isto eles utilizaram a seguinte equação para simular o potencial gerado pelos átomos do substrato

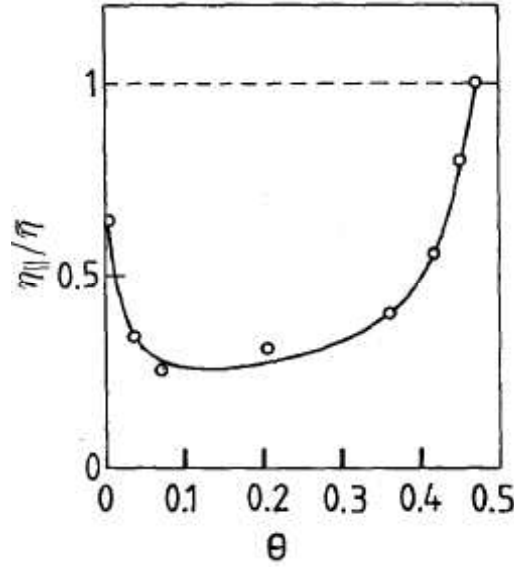


Fig. 2.11: Dependência do inverso do atrito medido normalizado ao atrito ad-hoc $\eta_{||}/\bar{\eta}$ como função da cobertura (1 mono-camada = $68/144 = 0.472 = \theta$). O atrito ad-hoc utilizado foi $\eta_{||} = 2.5 \times 10^9 s^{-1}$.

$$U(\mathbf{r}) = E_B \{ \exp[-2\alpha(z - z_0)] - 2 \exp[-\alpha(z - z_0)] \} \\ u_o \left[2 - \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) \right] \exp[-\alpha(z - z_0)], \quad (2.20)$$

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

Usando o método padrão para o cálculo do coeficiente de atrito, eles estudaram o efeito da cobertura (definiram a cobertura como $\theta = N/M$, sendo que N é o número de partículas no adsorvato e M o número de partículas que compõem o substrato) sobre o referido coeficiente. Observaram que no caso de uma camada completa de átomos de Xe (68/144) o coeficiente de atrito total é praticamente igual ao coeficiente de atrito ad-hoc ($\eta_e/\eta_t = 0.98 \pm 0.04$). Já no caso em que se têm duas camadas de átomos de Xe obtiveram que o coeficiente de atrito total é 20% maior que o ad-hoc ($\eta_e/\eta_t = 0.83 \pm 0.02$).

Tomassone et al. [65] também estudaram o sistema $Xe/Ag(111)$. Para isto eles

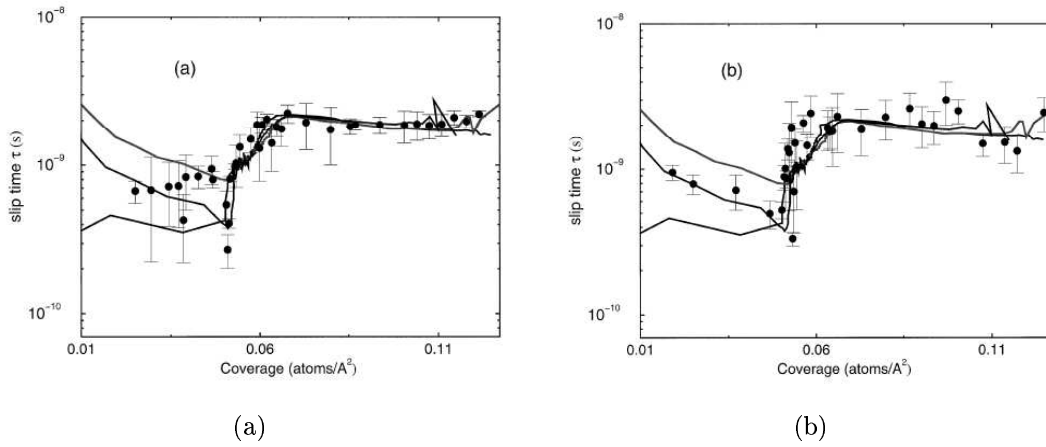


Fig. 2.12: *Tempo de deslizamento (em segundos) vs a cobertura do substrato (em unidade do número de partículas) como obtido por Tommassone et al. [65] utilizando o (a) método de relaxação da velocidade e (b) o método de autocorrelação de velocidades. As linhas em ambas gráficos são resultados experimentais obtido por Krim et al.*

simularam o potencial gerado pelo substrato da mesma forma que Cieplack et al., utilizando as equações 2.18 e 2.19. A fim de determinar o coeficiente de atrito total experimentado pelos adátomos, Tommassone et al. aplicaram a mesma força a todos os adátomos por aproximadamente $100 t_0$ (onde $t_0 = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$). Imediatamente após transcorrido este tempo a força externa era retirada do conjunto de partículas, juntamente com o termostato externo, o que resulta num decaimento exponencial da velocidade do centro de massas cujo expoente é o inverso do coeficiente de atrito total experimentado pelos adátomos. Além deste método eles utilizaram outro no qual não era aplicada força externa, baseados na lei de impedância de Drude-Darcy. A autocorrelação de velocidades,

$$C(t - t') = \frac{\langle v_x(t) v_x(t') \rangle}{\langle v_x(0) \rangle}, \quad (2.21)$$

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

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

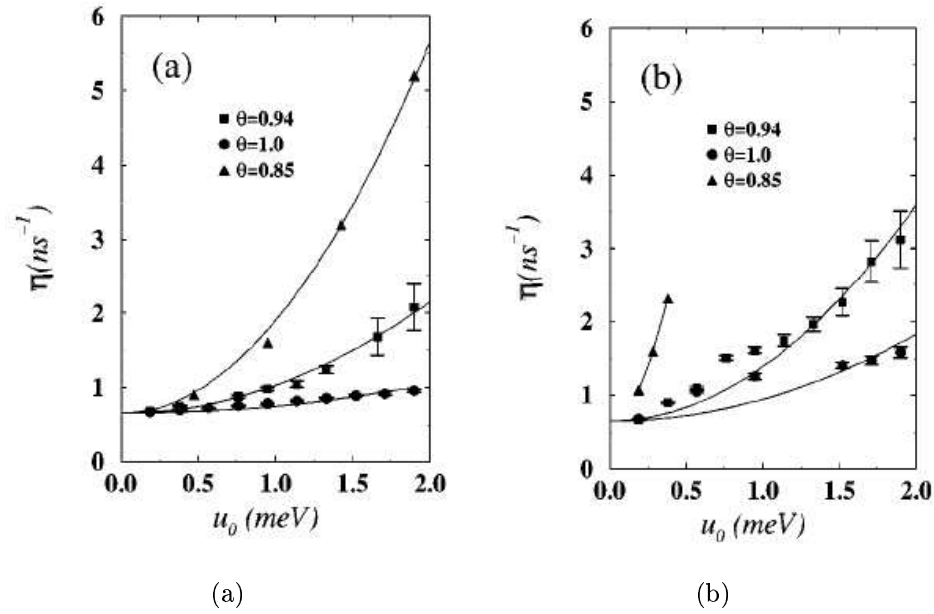


Fig. 2.13: *Comportamento do coeficiente de atrito cinético como função da corrugação do substrato, para o sistema Xe/Ag(100) e (b) Xe/Ag(111) [33].*

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

Liebsh et al. [33] também estudaram o sistema Xe/Ag(111) simultaneamente ao sistema Xe/Ag(100). Para isto utilizaram o mesmo potencial do substrato utilizado por Persson e Nitzan. Eles verificaram que para estes sistemas se obtinha a dependência quadrática de η_{ph} com u_0 , previsto por diferentes pesquisas prévias. Além disto, observaram que a topologia adotada pelos adsorvatos em relação ao substrato modifica o valor do coeficiente de atrito medido: para um mesmo conjunto de parâmetros era possível obter dois valores diferentes para o coeficiente de atrito. Contudo eles não foram capazes de reproduzir os resultados experimentais de Krim et al. Eles argumentaram que a razão para não conseguir reproduzir estes resultados experimentais

poderia ser consequência do valor utilizado para a corrugação do substrato. Um fato interessante que surge ao se compararem os resultados obtidos por Persson e Nitzan com os obtidos por Liebsh et al. é que mesmo utilizando sistemas iguais os resultados foram muito diferentes. Por exemplo Persson e Nitzan utilizando $\eta_e = 0.62 \text{ ns}^{-1}$ obtiveram que $\eta_{ph} \approx 0.001 \text{ ns}^{-1}$ enquanto que Liebsh et al. obtiveram que $\eta_{ph} = 0.3 \text{ ns}^{-1}$. A razão de tamanha divergência pode estar na sensibilidade do atrito fonônico com a rotação relativa da camada, como mencionado anteriormente.

Capítulo 3

Modelo e metodologia utilizada

3.1 Descrição dos modelos

Neste trabalho estudamos um modelo unidimensional de partículas (Figura 3.1) em que o potencial de interação inter-partícula é o de Lennard Jones. Esta cadeia de partículas interage com um potencial externo que simula a ação de um substrato sobre o qual estaria depositada a cadeia. O potencial gerado pelo substrato foi escolhido alternativamente estático quanto dinâmico. Para simular este último o substrato é gerado diretamente por outra cadeia de partículas. Chamaremos estas duas alternativas de modelo com “substrato estático” e modelo com “substrato dinâmico”.

3.1.1 Modelo com substrato estático

Para o caso em que o substrato se mantém imóvel (Fig. 3.1), a equação diferencial

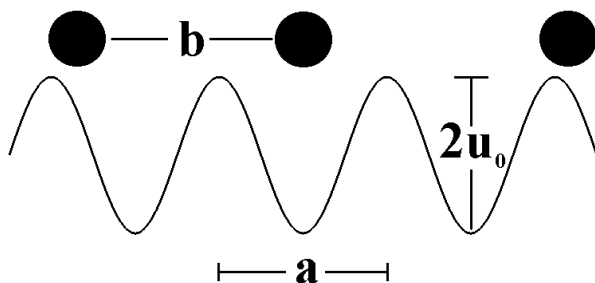


Fig. 3.1: *Modelo com substrato estático.*

que descreve o movimento da i^{ma} partícula é

$$m \frac{d^2 x_i}{dt^2} = -m\eta_e \frac{dx_i}{dt} - \sum_j \frac{\partial V(|x_i - x_j|)}{x_i} - \frac{\partial U(x_i)}{x_i} + f_i + F_{ext}, \quad (3.1)$$

onde m é a massa dos adátomos, η_e é o coeficiente de atrito que simula a perda de energia causada pelas interações dos elétrons. Realizamos um conjunto de simulações em que usamos para $V(|x_i - x_j|)$ o potencial de Lennard-Jones (**LJ**):

$$V(x) = \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{x} \right)^6 \right], \quad (3.2)$$

Em outro conjunto de simulações, usamos o primeiro termo quadrático da expansão em série de Taylor em $y = x - r_0$ do potencial de LJ, o potencial harmônico,

$$V(x) = \frac{1}{2} k_f (x - r_0)^2,$$

onde

$$k_f = 72 \frac{\varepsilon_0}{r_0^2},$$

Na eq. 3.1 $U(x)$ é o potencial de interação entre os adátomos e o substrato,

$$U(x) = u_0 \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \quad (3.3)$$

f_i é a força estocástica experimentada pela i^{ma} partícula, cuja estatística está dada pela equação 2.15, e F_{ext} é uma força externa aplicada ao conjunto de adátomos.

No calculo numérico todas as variáveis são normalizadas: as variáveis espaciais são divididas por r_0 , as massas por m e as energias por ε_0 . Assim a unidade de tempo é $t_0 = r_0 \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}}$ e a temperatura está dada em função de ε_0 , $T^* = \frac{k_B}{\varepsilon_0} T$. Em todas as simulações foram utilizadas condições periódicas de contorno.

3.1.2 Modelo com substrato dinâmico

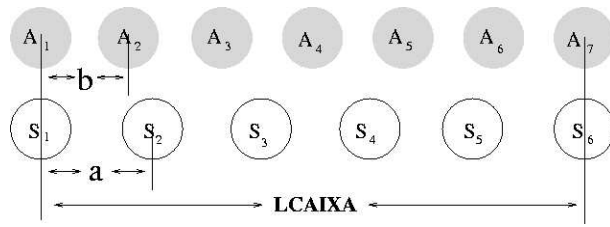


Fig. 3.2: *Modelo com substrato animado*

No estudo dos efeitos da dinâmica do substrato substituímos o potencial substrato dado pela equação $U(x)$ por outra cadeia de átomos. Assim a equação 3.1 é reescrita como

$$m^l \frac{d^2 x_i^l}{dt^2} = -m^l \eta_e^l \frac{dx_i^l}{dt} - \sum_j \frac{\partial V(|r_i^l - r_j^l|)}{r_i^l} - \sum_j \frac{\partial V(|r_i^l - r_j^m|)}{r_i^l} + f_i^l + F_{ext}^l \quad l = \{s, a\} \quad m = \{a, s\} \quad (3.4)$$

onde os índices l e m fazem referência à localização das partículas: substrato, s , ou adsorvato, a . O potencial $V(|x_i^l - x_j^m|)$ é o potencial de LJ:

$$V(|r_i^l - r_j^m|) = \varepsilon_0^{lm} \left[\left(\frac{r_0^{lm}}{r_i^l - r_j^m} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0^{lm}}{r_i^l - r_j^m} \right)^6 \right], \quad \{l, m\} = \{s, a\}$$

De forma similar ao caso em que o substrato é estático, todas as variáveis do sistema foram expressas em unidades reduzidas do adsorvato ($m^a, \varepsilon_0^a, r_0^a$). Condições periódicas de contorno foram utilizadas na cadeia dos adátomos: aqueles que escapam por um lado da caixa são reintroduzidos pelo lado oposto e as interações são calculadas como se a cadeia de adátomos se fechasse em círculo. O substrato é mantido fixo ao se imobilizar a última partícula. Diferentemente ao trabalho do Depont, ambas cadeias (substrato e adsorvatos) tem o mesmo comprimento, de forma que:

$$N^s r_0^s = N^a r_0^a,$$

A temperatura do sistema se mantém fixa estando relacionada às constantes dissipa-

tivas e difusivas das cadeias pela relação de Einstein.

3.1.3 Ferramentas Numéricas

3.1.3.1 Algoritmo de integração

A integração das equações diferenciais foi realizada utilizando o algoritmo proposto por M. P. Allen [1, 2]. Com este algoritmo a posição da i^{ma} partícula no tempo $t + \Delta t$ é dada por:

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + c_a \Delta t v_i(t) + c_b \Delta t^2 a_i(t) + c_c a_i(t - \Delta t) \Delta t + B_{ix}$$

e, a velocidade no mesmo instante:

$$v_i(t + \Delta t) = c_d v_i(t) + c_e \Delta t a_i(t + \Delta t) + c_f \Delta t a_i(t) + c_g \Delta t a_i(t - \Delta t) + B_{iv}$$

onde a_i é a aceleração, ou seja $F(x_i)/m$. Os coeficientes estão relacionados com $\gamma = \eta_e \Delta t$ por

$$\begin{aligned} c_a &= c_1 & c_d &= c_0 & c_0 &= \exp(-\gamma) \\ c_b &= c_2 + c_3 & c_e &= c_2 - c_0 c_3 / c_1 & c_1 &= (1 - c_0) / \gamma \\ c_c &= -c_2 & c_f &= c_1 - c_2 + 2c_0 c_3 / c_1 & c_2 &= (1 - c_1) / \gamma \\ & & c_g &= -c_0 c_3 / c_1 & c_3 &= (\frac{1}{2} - c_2) / \gamma \end{aligned} \quad (3.5)$$

B_{ix} e B_{iv} são números aleatórios correlacionados com distribuição gaussiana bivalente de variâncias σ_x , σ_v e coeficiente de correlação ρ , dados por

$$\sigma_x^2 = 2\eta_e (k_B T / m) \int_0^{\Delta t} \eta_e^{-2} [1 - \exp\{-\eta_e (\Delta t - t)\}]^2 dt \quad (3.6)$$

$$\sigma_v^2 = 2\eta_e (k_B T / m) \int_0^{2\Delta t} \exp[-2\eta_e (\Delta t - t)] dt \quad (3.7)$$

$$\rho\sigma_x\sigma_v = 2\eta_e (k_B T/m) \int_0^{\Delta t} \eta_e^{-1} [1 - \exp\{-\eta_e(\Delta t - t)\}] \exp[-2\eta_e(\Delta t - t)] dt \quad (3.8)$$

Durante todas as simulações realizadas neste trabalho utilizamos o intervalo de integração igual a $\Delta t = 0.01$ e o coeficiente de atrito ad-hoc $\eta_e = 0.005$.

3.1.4 Variáveis relevantes observadas ao longo das simulações, de tempos em tempos

Foram “medidas” as seguintes variáveis importantes para nosso estudo: Distribuição de separação, densidade de estados vibracionais e fator de estrutura dinâmico.

3.1.4.1 Distribuição de Separação

Basicamente o algoritmo consiste em se dividir o espaço entre duas partículas contíguas em 2048 partes, ou seja, $\delta r = r_0/2048$. À medida que o sistema evolui se determina em qual das 2048 células se encontra a partícula. Contudo, antes de se iniciar o monitoramento da posição das partículas o sistema é termalizado à temperatura de referência. A “medida” se realiza a cada 100 passos de integração durante 100000 passos.

3.1.4.2 Fator de Estrutura e Curvas de Dispersão

O cálculo do fator de estrutura estático se obtém a partir da função intermediária de dispersão para $t = 0$ [3, 24]. Para isto se calcula a transformada de Fourier da densidade local de partículas [24]. A função intermediária de dispersão está definida pela expressão

$$F(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_k(0) \rho_{-k}(t) \rangle, \quad (3.9)$$

onde N é o número de partículas, a média ($\langle \rangle$) é a média sobre o número de realizações, ρ_k é a transformada de Fourier da densidade local de partículas, ρ_x

$$\rho_x = \sum_{i=1}^N \delta [x - x_i(t)], \quad (3.10)$$

ou, diretamente

$$\rho_k(t) = \sum_{j=1}^N \exp(-ikx_j(t)), \quad (3.11)$$

$k = \frac{2\pi}{b}$ é o vetor de onda e b é o parâmetro de rede. O fator de estrutura dinâmico é a transformada de Fourier no tempo da função intermediária de dispersão:

$$S(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k, t) \exp(i\omega t) \quad (3.12)$$

A partir do fator de estrutura dinâmico se obtém a curva de dispersão, se fixa o valor de ω de forma a se obter um espectro de $S(\omega, k)$ vs k , dentro deste espectro se escolhem aqueles picos cuja amplitude não seja menor que 15% do valor do maior dos picos. Finalmente se constrói um espectro de ω vs k onde os valores de k são os dos picos que verificaram a condição previamente mencionada.

3.1.4.3 Densidade de Estados Vibracionais

Para o cálculo da densidade de estados vibracionais (**DEV**) da cadeia de adátomos foi utilizada a abordagem sugerida por Dickey e Paskin [18]; a **DEV** se obtém como a transformada de Fourier da função de autocorrelação de velocidade,

$$\gamma = \frac{\langle \sum \bar{v}_i(t) \cdot \bar{v}_i(0) \rangle}{\langle \sum \bar{v}_i^2(0) \rangle}$$

onde $\bar{v}_i = v_i - v_{cm}$, sendo v_{cm} a velocidade do centro de massas do sistema.

3.2 Metodologia e dados utilizados

3.2.1 Metodologia

Nosso objetivo é estudar a existência de correlação entre o atrito experimentado pela cadeia de adátomos, numa dada comensuração, e algumas propriedades vibracionais do sistema. Para atingir este objetivo geral se estudam as características vibracionais da cadeia em diversas comensurações. Define-se a comensuração do sistema, ζ , como

$$\zeta = \frac{a}{b},$$

onde a é o parâmetro de rede do substrato e b é o parâmetro de rede da cadeia de adátomos. Note que em nossos cálculos o comprimento da cadeia de adátomos é igual ao comprimento do substrato, portanto podemos escrever a expressão anterior da seguinte forma:

$$\zeta = \frac{N_a}{N_s}. \quad (3.13)$$

Observe que a comensuração é uma medida de quão bem encaixado estão os adátomos no substrato.

3.2.1.1 Cálculo do coeficiente de atrito

Contudo, como nosso interesse é determinar a existência ou não de atrito fonônico é necessário quantificar esta grandeza. Assim, para o cálculo do coeficiente de atrito experimentado pelos adátomos foram utilizados dois métodos. No primeiro deixamos relaxar o sistema à temperatura T durante um tempo de 100000 passos de integração, aplicando a seguir uma força externa F_{ext} a cada um dos adátomos durante um tempo de 300000 passos de integração. Após estar atuando a força sobre as partículas durante algum tempo, tipicamente de 100000 passos de integração, a velocidade do centro de massas da cadeia entra um regime estacionário, resultado do equilíbrio entre a força

aplicada e a força de atrito experimentada pelos adátomos. Assim é possível deduzir o coeficiente de atrito,

$$\eta_t = \frac{F_{ext}}{v_{cm}}, \quad (3.14)$$

onde v_{cm} é a velocidade (média temporal) do centro de massass dos adátomos. η_t é o coeficiente de atrito total experimentado pelos adátomos.

O segundo método está baseado no fato de que, se considerarmos o sistema como um oscilador harmônico sujeito a uma força externa, $F = F_0 \cos(\omega t)$, as equações que resultam desta aproximação são tais que ao se compararem com os resultados obtidos na teoria de circuitos elétricos é possível definir uma impedância

$$Z(\Omega) = \lim_{\delta f \rightarrow 0} \frac{\delta f}{\delta v},$$

onde f é a força externa aplicada e v é a velocidade do sistema. Krim e Windom demonstraram que esta impedância pode ser escrita, no contexto da teoria da resposta linear, como

$$Z(\Omega) = -\Omega \rho_2 \int_0^{\infty} C(t) e^{i\Omega t} dt,$$

onde $\rho_2 = Nm/A$ (A é a área ocupada pelos adátomos). Nesta expressão, se supõe que a função de correlação

$$C(t) = \frac{\langle V_{cm}(t) V_{cm}(0) \rangle}{\langle V_{cm}(0)^2 \rangle},$$

decai exponencialmente,

$$C(t) = \exp(-\eta_t t),$$

onde η_t é o valor do coeficiente de atrito total experimentado pelo sistema.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Apresentamos aqui os resultados obtidos neste trabalho. O objetivo deste estudo é a compreensão da origem do atrito fonônico, mais precisamente da dependência com parâmetros-chaves como a amplitude de corrugação do substrato, comensuração adsorvato/substrato e temperatura. Vimos na seção anterior que a contribuição fonônica é importante, podendo ser até de maior importância em certas situações. O estudo do atrito fonônico é complexo, dada a variedade de fenômenos que ocorrem durante o deslizamento de um corpo sobre outro. A modo de exemplo mencionamos a orientação relativa das superfícies em contato: uma rotação arbitrária de uma em relação a outra implica na variação da comensuração efetiva do sistema o que modifica o valor do atrito. Um outro fenômeno que pode ter um papel importante no atrito é a formação de deformações ou kinks na cadeia, que podem interagir fortemente com os fônons. Resumindo, há muitos fatores que podem influenciar no atrito observado entre duas superfícies que deslizam entre si, porém na nossa abordagem vamos focar em alguns aspectos a serem detalhados nesta seção. Para isso propomos um modelo clássico unidimensional; esperamos porém, poder simular fenômenos observados em sistemas de maior dimensão.

4.1 Cálculo do coeficiente de atrito linear

A base de nossa pesquisa é o cálculo do coeficiente de atrito experimentado pela cadeia de adátomos. Na seção anterior explicamos os dois métodos a serem utilizados,

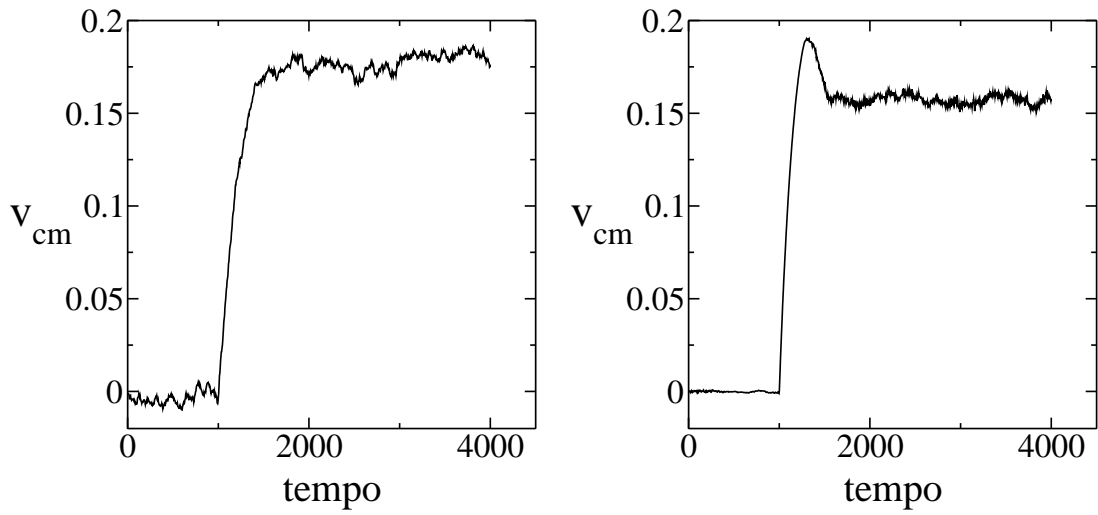


Fig. 4.1: O efeito de aplicar uma força externa à cadeia com a conseqüente velocidade estacionária do centro de massas que depende do valor da comensuração do sistema, a força aplicada e a corrugação. No caso (a) $\zeta = 0.750$, $u_0 = 0.05$, $F = 0.0009$; no caso (b) $\zeta = 0.950$, $u_0 = 0.08$, $F = 0.0015$.

o método padrão que consiste em determinar o valor do coeficiente de atrito a partir da relação

$$\eta_t = \frac{F}{v_{cm}}, \quad (4.1)$$

e o método da teoria da resposta linear. Contudo, foi através da aplicação do método padrão que a maioria dos cálculos foram realizados, deixando o método da teoria da resposta linear como método de verificação a fim de garantir que o método padrão estava aferindo a região linear. O método padrão, utilizado para o cálculo do coeficiente de atrito consiste em aplicar uma força uniforme a todas as partículas. Em conseqüência as partículas se movem de forma acelerada até atingirem o estado estacionário, quando o movimento passa a ser com velocidade aproximadamente constante. Conseqüentemente, a força dissipativa é igual em modulo à força aplicada. A máxima velocidade média que pode atingir o centro de massas da cadeia é tal que a dissipação se dá através do amortecimento *ad-hoc* introduzido i.e., $v_{cm}^{max} = F/\eta_e$. Isto pode ser observado na Figura 4.1(a) onde ao se aplicar uma força de 0.0009, a velocidade em equilíbrio de forças é de 0.171 ± 0.0041 , do que se obtém pela equação 2.17 (supondo uma relação linear) que $\eta_t = 0.0051 \pm 0.0001$, valor que coincide com o coeficiente *ad-*

hoc utilizado. No outro extremo, na Figura 4.1 (b) a comensuração do sistema é 0.950, a força aplicada é 0.0015 e a velocidade do centro de massas é 0.157 ± 0.1 o que representa um coeficiente de atrito efetivo de (supondo uma relação linear) 0.0095 ± 0.0002 que é quase o dobro do valor *ad-hoc* utilizado. Este comportamento aponta que há uma transferência de energia para os modos internos da cadeia. De fato, ao se observar a Figura 4.1 (b) podemos ver que a cadeia tenta atingir um valor maior de velocidade porém se dá algum tipo de processo interno que faz diminuir abuptamente a velocidade do centro de massas.

A razão de utilizarmos um outro método a fim de garantir os nossos resultados, no caso do modelo com substrato estático, é que observamos que o comportamento da curva F vs v nem sempre satisfaz à linearidade apontada na equação 4.1. Como se mostra na Figura 4.2, a velocidade do centro de massas, como resultado da aplicação de diversas forças, apresenta regiões de comportamento não linear. São diversos os parâmetros que influem nesta não linearidade. Observando a Figura 4.2 (b) notamos que no caso em que a comensuração adsorvato/substrato é 0.950 a não linearidade é atingida como resultado do aumento da força. O sistema é linear para forças menores que $F = 0.001$, quase linear entre $F = 0.001 - 0.0015$ e passa depois para uma região fortemente não linear. Ao se mudar a amplitude da corrugação do substrato se observa que a mudança da região quase linear para a região não linear acontece em valores de força menores. Por outra parte, ao se mudar o valor da comensuração se observa que o sistema se mantém dentro da zona linear para valores relativamente altos de força. Além disto, o efeito da corrugação é muito menor. Isto pode ser visto ao se comparar o conjunto de curvas (a) e (b) com (c) e (d). Vemos que um aumento na amplitude da corrugação para o caso em que $\zeta = 0.950$ implica em uma menor declividade na curva enquanto que, para o caso em que $\zeta = 0.750$, não há mudança apreciável na declividade para valores de força menores que $F = 0.001$.

Resumindo, encontramos um comportamento linear para valores de força menores que 0.001, especificamente o intervalo 0.0001 – 0.0009, para todos os valores de comensuração e corrugação estudados. Isto pode ser apreciado melhor nas Figuras 4.3, onde

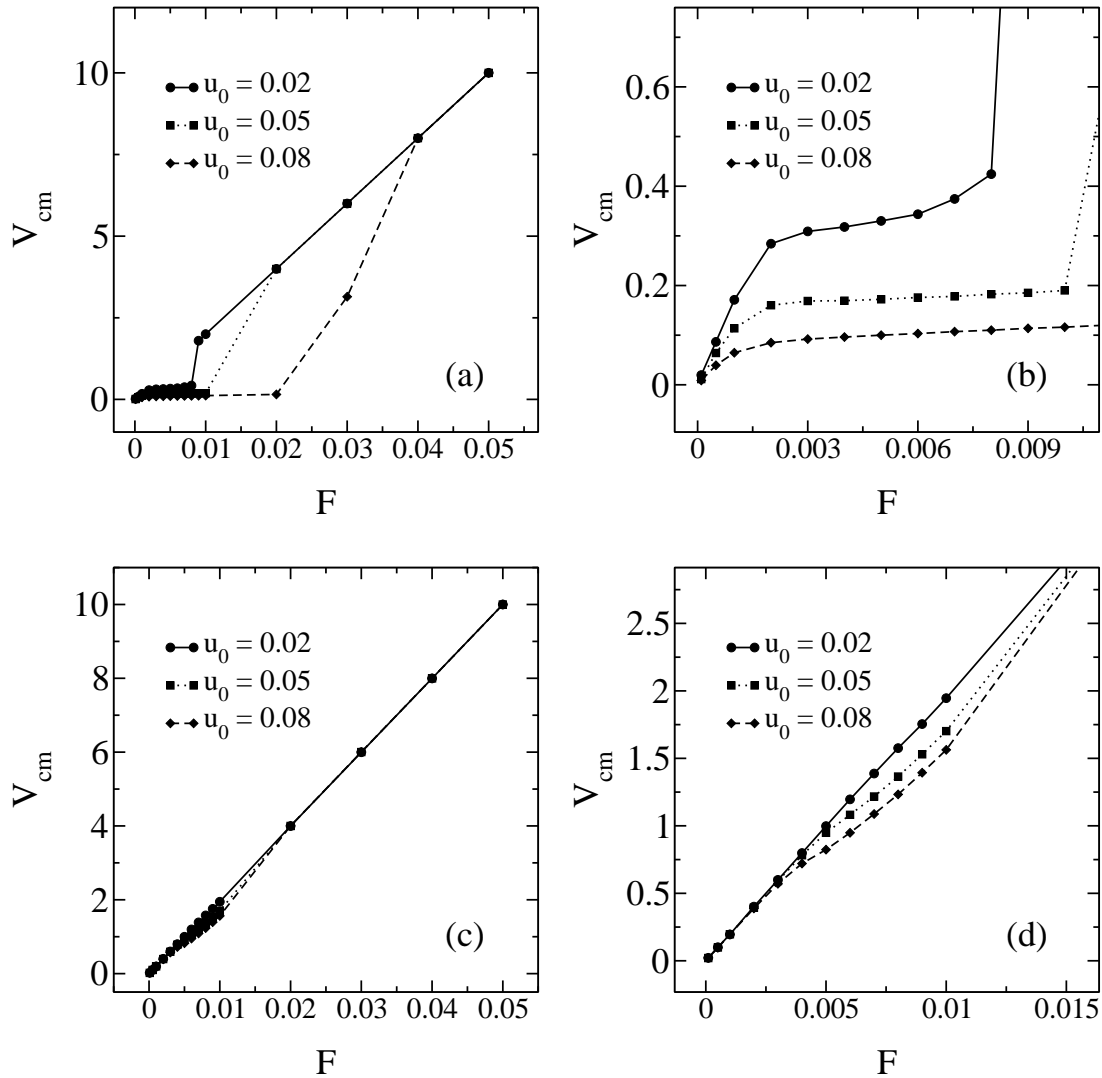


Fig. 4.2: Velocidade do centro de massas da cadeia de adátomos, que interage com o substrato fixo, em função da força externa aplicada, para diferentes relações de comensuração substrato-adsorvato. A comensuração do sistema em (a) e (b) é 0.950, e em (c) e (d) é 0.750. As Figuras (b) (d) mostram uma ampliação das regiões de pequena força aplicada das Figuras (a) e (c), respectivamente. A temperatura em todos os casos é 0.05.

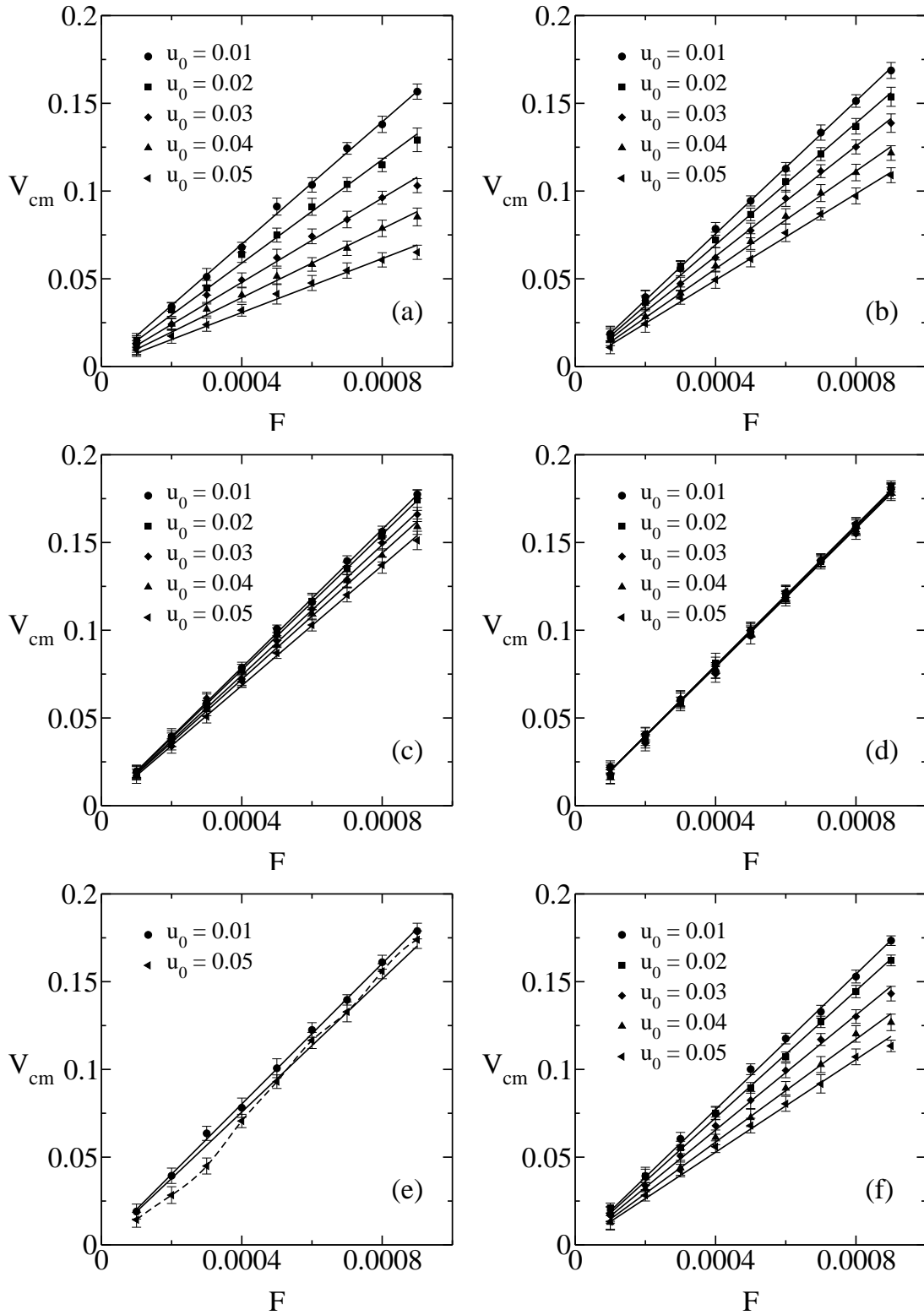


Fig. 4.3: Velocidade média do centro de massas como função da força aplicada para as comensurações (a) 0.961, (b) 0.950, (c) 0.931, (d) 0.750, (e) $2/3$ e (f) 0.551 e diversas corrugações. A temperatura do sistema em todos os casos foi de $T = 0.05$.

apresentamos resultados das relações F vs v para várias razões de commensurações e amplitudes de corrugações. A relação de comensuração $\zeta = 2/3$ merece um comentário aparte: há um desvio apreciável do comportamento linear no caso em que a amplitude de corrugação é 0.05. Esta não linearidade para grandes amplitudes de corrugação parece estar relacionada com a relação de comensuração adsorvato/substrato. É por isso que, no caso de $\zeta = 2/3$, mostramos apenas duas corrugações, assim o efeito pode ser melhor apreciado. Como será discutido mais adiante, observamos que quando o sistema é resfriado a $T = 0.0005$ a cadeia adota estruturas internas que produzem desvios apreciáveis do comportamento linear esperado mesmo para valores de corrugação fracos. Para $T = 0.05$ a formação das deformações internas da cadeia não são mais favorecidas pela contínua criação de fônons, os quais quebram a simetria necessária para a sua criação. Porém, aumentando a corrugação do substrato esta simetria é reestabelecida em parte, são criados e aniquilado continuamente as deformações na cadeia, o que se reflete na não linearidade observada na curva da Figura 4.3 (e).

Tab. 4.1: *Coefficiente de atrito total ($10^{-3}\eta_t$) obtido para todas as comensurações e todas as corrugações estudadas. A temperatura do sistema é 0.05, $\eta_e = 0.005$, u_0 é a amplitude de corrugação e $\zeta = a/b$.*

$\zeta \backslash u_0$	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
0.961	5.8 ± 0.2	6.8 ± 0.2	8.3 ± 0.3	10.2 ± 0.4	12.9 ± 0.5
0.950	5.3 ± 0.2	5.7 ± 0.2	6.3 ± 0.2	7.09 ± 0.2	8.1 ± 0.3
0.931	5.1 ± 0.2	5.2 ± 0.2	5.4 ± 0.2	5.5 ± 0.2	5.9 ± 0.2
0.750	5.0 ± 0.2	5.0 ± 0.2	5.0 ± 0.2	5.0 ± 0.2	5.0 ± 0.2
2/3	5.0 ± 0.2	5.0 ± 0.2	5.1 ± 0.2	5.2 ± 0.2	5.3 ± 0.2
0.575	5.1 ± 0.2	5.2 ± 0.2	5.4 ± 0.2	5.6 ± 0.2	5.9 ± 0.2
0.551	5.2 ± 0.2	5.5 ± 0.2	6.0 ± 0.2	6.7 ± 0.2	7.6 ± 0.2
0.525	6.5 ± 0.2	8.9 ± 0.3	11.3 ± 0.4	13.0 ± 0.5	13.7 ± 0.5

Para cada conjunto de parâmetros (ζ , u_0 , F) foram realizadas três rodadas com condições iniciais diferentes. O valor do coeficiente de atrito total, η_t , se obteve como a média da derivada das curvas F vs v e o procedimento é repetido para cada parâmetro (ζ , u_0) até completar a tabela 4.1. Os valores mostrados são correspondem àquelas comensurações que apresentam coeficiente de atrito total apreciavelmente diferente do

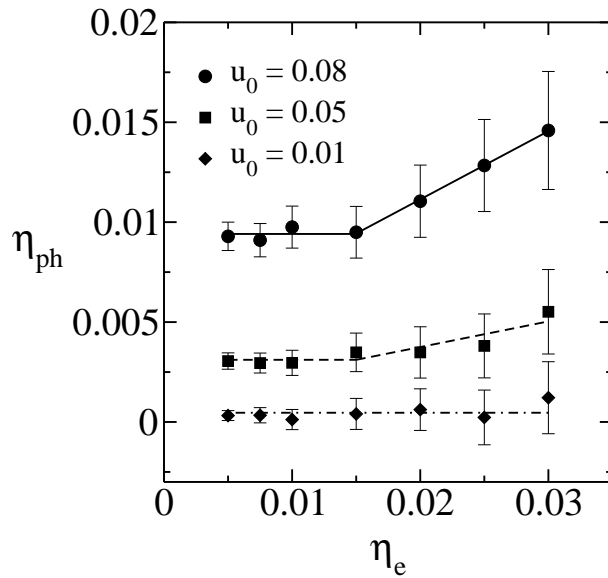


Fig. 4.4: Efeito do coeficiente de atrito *ad-hoc* (η_e) sobre o coeficiente de atrito fonônico "medido" pelo método padrão. A razão de comensuração adsorvato/substrato é $\zeta = 0.95$ e a temperatura é $T = 0.05$.

atrito *ad-hoc*, η_e . Utilizando a equação 2.2, que reescrevemos como

$$\eta_t = \eta_e + \eta_{ph} \quad (4.2)$$

observamos que o valor do coeficiente de atrito fonônico, η_{ph} , é maior que a contribuição eletrônica ($\eta_e = 0.005$) quando a comensuração tende a 1.0 ou 0.5 e nos casos de máxima amplitude de corrugação. Tem sido argumentado em outros trabalhos que a escolha do coeficiente de atrito *ad-hoc* (η_e) pode perturbar o valor do coeficiente de atrito fonônico medido. Assim, estudamos qual é a influência deste coeficiente sobre nossas simulações. Para isto mantivemos fixa a razão de comensuração adsorvato/substrato e, utilizando o método padrão, determinamos o coeficiente de atrito fonônico como função da variação do coeficiente *ad-hoc*, η_e . Como podemos observar na Figura 4.4, vemos que o coeficiente de atrito fonônico se mantém constante até $\eta_e = 0.015$, valor este que é mais do dobro do utilizado durante este trabalho. A partir deste valor o coeficiente de atrito fonônico apresenta um comportamento linear com η_e que depende sensivelmente do valor da amplitude de corrugação. Assim, podemos afirmar que escolhendo $\eta_e = 0.005$, nosso sistema está dentro da zona de independência

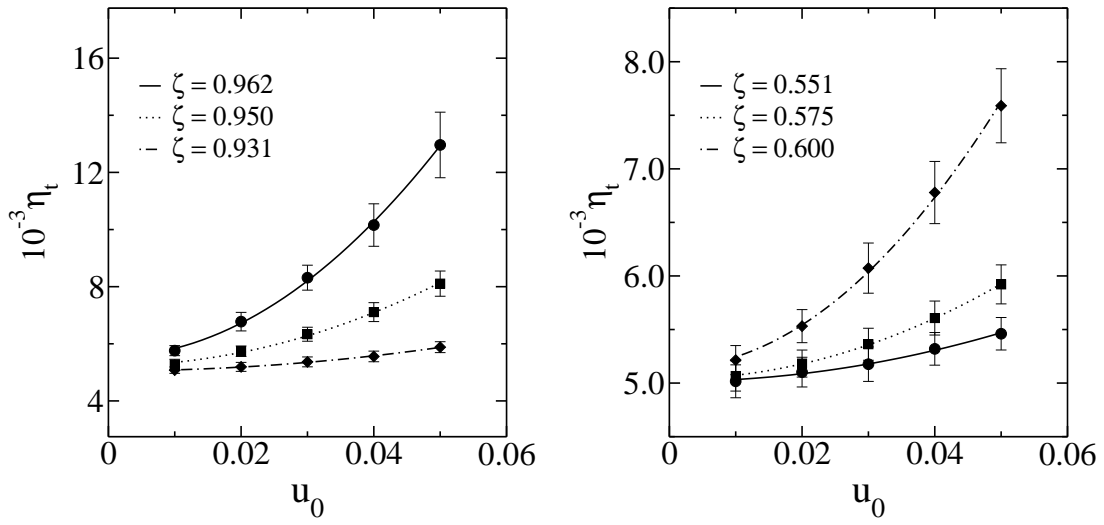


Fig. 4.5: Coeficiente de atrito total como função da amplitude de corrugação do substrato (u_0) para as comensurações que apresentam o maior atrito fonônico. A temperatura é de 0.05 e o coeficiente de atrito ad-hoc η_e é 0.005.

de η_e .

Esta observação sobre a preponderância de uma ou outra fonte de "dissipação" da energia de translação da cadeia nos obriga a olhar novamente as curvas da Figura 4.2. Diferentemente do visto para a região linear, na zona não linear há uma grande transferência de energia cinética para os modos internos da rede. Porém não é possível se valer da equação 4.2 para saber que mecanismo é primordialmente responsável por esta conversão energética. Contudo, se observamos que a variação da força produz uma variação de velocidade que é muito menor que a variação de velocidade esperada no caso em que a dissipação da energia se dá via o termo *ad-hoc*, η_e , podemos concluir que o mecanismo que absorve a energia de translação na zona não linear da curva F vs v é muito mais efetivo que o produzido pela contribuição eletrônica, representada pela expressão $F_f = -\eta_e v$.

Tab. 4.2: *Ajustes quadráticos das curvas apresentadas na Figura 4.5.*

ζ	$10^{-3}\eta_0$	$10^{-1}c$
0.961	5.4 ± 0.2	30 ± 1
0.950	5.2 ± 0.1	11.8 ± 0.3
0.931	5.1 ± 0.1	3.30 ± 0.07
0.600	5.0 ± 0.1	1.81 ± 0.06
0.575	5.0 ± 0.1	3.55 ± 0.07
0.551	5.1 ± 0.1	10.1 ± 0.2

Os resultados até agora obtidos indicam que para forças menores que $f = 0.001$ o comportamento viscoso do atrito, no modelo da cadeia unidimensional se mantém i.e., se verifica a relação linear entre a força aplicada e a velocidade final do centro de massas. A seguir verificamos se a relação entre o atrito total experimentado pela cadeia de adátomos e à corrugação do substrato satisfazem a relação quadrática

$$\eta_t = \eta_e + c u_0^2. \quad (4.3)$$

Na Figura 4.5 podemos observar que o coeficiente de atrito total (η_t) verifica a relação 4.3. Os resultados dos ajustes quadráticos são apresentados na Tabela 4.2. Note que se comparamos a equação 4.3 com a equação 4.2 veremos que a parte proporcional ao quadrado da corrugação é a contribuição fonônica ao atrito total. Desta forma a constante de proporcionalidade c é uma medida da intensidade desta componente do atrito. Assim, ao observarmos a tabela 4.2, notamos que à medida que nos aproximamos das comensurações perfeitas (1.0 e 0.5) o atrito fonônico aumenta. Este resultado curiosamente resgata as idéias que Da Vinci e Coulomb tinham sobre as causas do atrito¹ e não tinha sido relatado ou observado em nenhum trabalho anterior a esta tese.

Como apontamos previamente, é possível utilizar o método da relaxação da função de autocorrelação de velocidades do centro de massas para calcular diretamente o coeficiente de atrito total. Teoricamente, com este método seríamos capazes de “enxergar” o comportamento do sistema no caso em que as velocidades (e por consequência, as forças) são muito próximas de zero, quando se torna muito difícil obter “medidas” pelo

¹ a diferença é que eles estavam pensando no atrito estático e aqui estamos tratando de atrito de deslizamento.

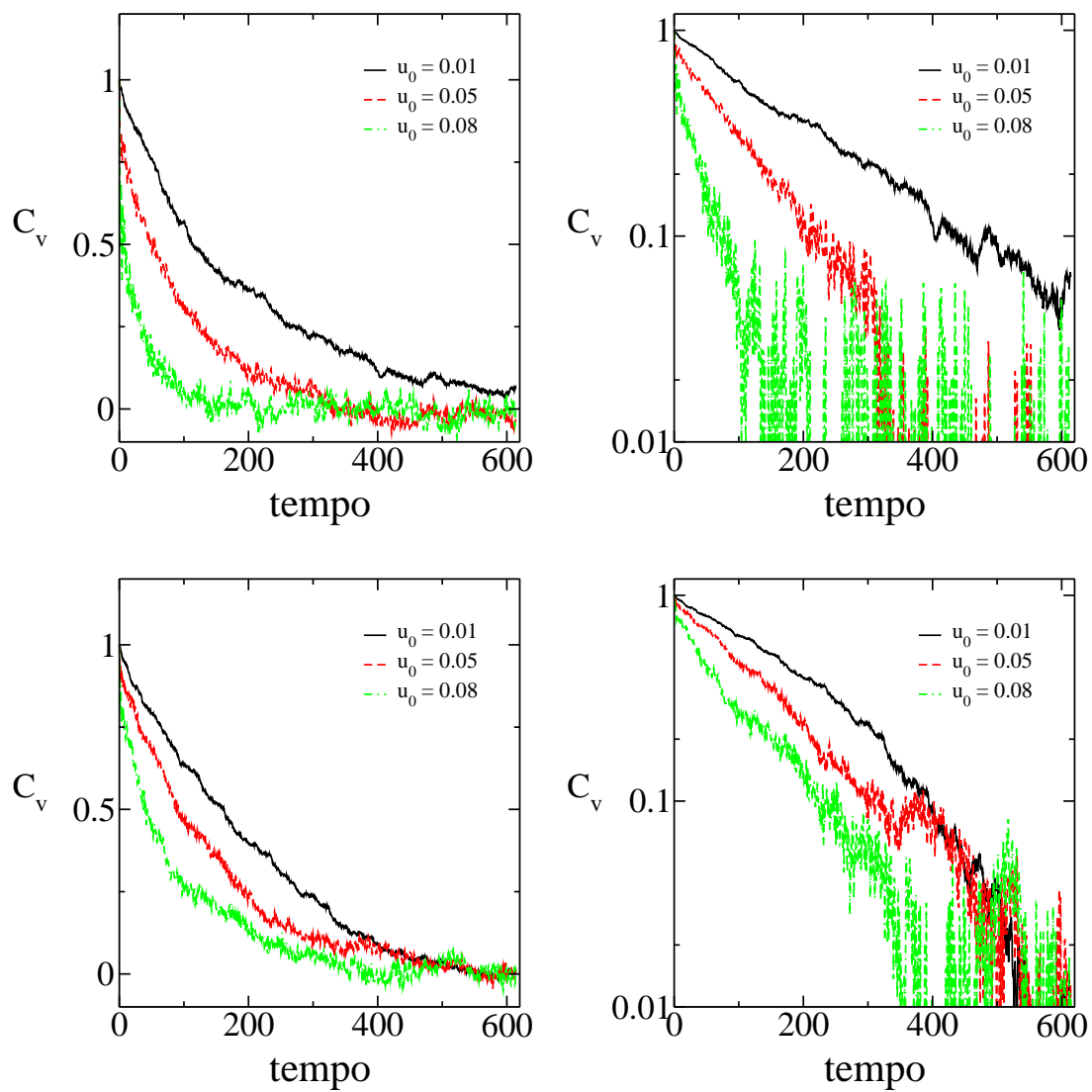


Fig. 4.6: *Função de autorrelação de velocidades do centro de massas para as duas comensurações que apresentaram maior atrito fonônico. Nas duas Figuras superiores a comensuração do sistema é de 0.961 e nas inferiores é 0.950. À esquerda em escala normal, à direita em escala semi-log.*

método padrão².

Na Figura 4.6 se mostra a evolução temporal da função de autocorrelação de velocidade do centro de massas (C_v) para o caso das comensurações que apresentaram maior atrito fonônico. Observe que o coeficiente de atrito, que corresponde à declividade das curva à direita (em escala semi-log), não é constante durante todo o tempo em que se observou o relaxamento. Assim definimos, arbitrariamente, que o coeficiente médio de atrito a ser considerado é aquele que corresponde à declividade da reta $\ln C_v vs t$ nos primeiros $150 t_0$. Como vemos na figura, esta escolha parece razoável, uma vez que corresponde ao tempo em que C_v é considerável e anterior à região ruidosa da medida. Assim, obtivemos os coeficientes de atrito totais como função da amplitude de corrugação do substrato utilizando este método, o que é apresentado na Figura 4.7. Nessas mesmas figuras foram colocados os resultados obtidos através da utilização do método padrão. Podemos observar que, com exceção do comportamento para a comensuração de 0.575, há ligeiras diferenças entre ambos métodos. Contudo o comportamento global das curvas é similar, mesmo para a comensuração de 0.575, onde os resultados obtidos pelo método padrão se comportam como uma média do comportamento obtido com o método da resposta linear. De forma que podemos afirmar que o método padrão é uma abordagem razoável para o estudo do atrito experimentado pela cadeia de adátomos.

4.2 Efeito da temperatura

Além da temperatura de $t = 0.05$, foram realizados os mesmos cálculos para uma temperatura 100 vezes menor, $t = 0.0005$. O objetivo principal disto foi tentar observar a existência ou não de possíveis estruturas assumidas pela cadeia de adátomos como resultado da influência do substrato. Simultaneamente, esperávamos encontrar uma explicação para o fato de se observar maior atrito fonônico nas comensurações próximas às comensurações perfeitas ($\zeta = 1, 0.5$). Assim, o primeiro a estudarmos foi a

² Isto é uma limitação técnica do método. Em princípio utilizando um passo de integração menor e várias realizações da configuração que desejamos estudar, poderíamos ser capazes de estudar forças tão pequenas quanto quizessemos.

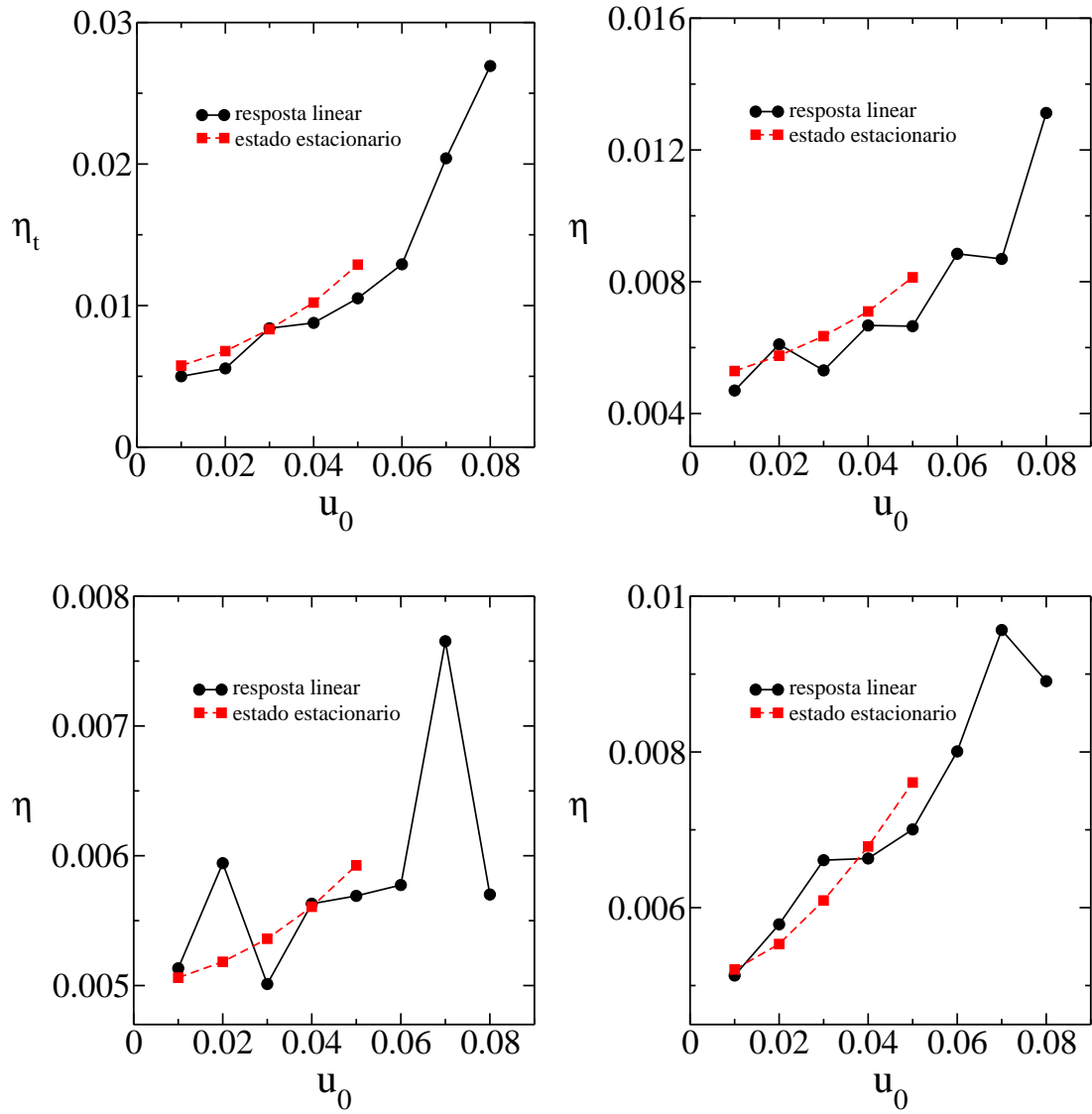


Fig. 4.7: Comparação de métodos para o cálculo do coeficiente de atrito: (●) método da resposta linear, (■) método do cálculo da velocidade média no estado estacionário. As curvas representam o coeficiente de atrito total (η_t) em função da amplitude de corrugação (u_0), para as comensurações que apresentaram maior atrito fonônico (a) 0.961 (b) 0.950 (c) 0.575 (d) 0.551.

validade ou não da linearidade entre F e v à temperatura quase nula. Como podemos observar na Figura 4.8 este comportamento se verifica para esta nova temperatura. Além de que a não linearidade se manifesta em valores de força muito menores que no caso em que a temperatura do sistema é de $t = 0.05$ (Figura 4.8 (a)). Similarmente ao caso de maior temperatura, o coeficiente de atrito total verifica a relação quadrática com a amplitude de corrugação do substrato como pode se apreciar na Figura 4.9. Na Tabela 4.4 apresentamos os ajustes quadráticos realizados para o conjunto de pontos apresentados na Figura 4.9. Como mencionamos anteriormente o coeficiente c carrega a informação do atrito com origem fonônica. Assim, comparando as Tabelas 4.2 e 4.4 verificamos que o atrito fonônico para $t = 0.0005$ é muito menor que para $t = 0.05$. De fato, como apresentamos na figura 4.10, o coeficiente de atrito fonônico (representado pela constante c) apresenta um comportamento quase linear com a temperatura. Não é obvio, a priori, que a temperatura possa afetar o valor do atrito fonônico tão diretamente. Se a origem deste atrito fosse estrutural, ou seja, relacionado com a adoção de algum tipo de estrutura interna pela cadeia de adátomos, esta deveria se manter ou até reforçar para temperatura baixas. Trata-se, então, de um efeito dinâmico ou seja, relacionado às excitações da cadeia.

Tab. 4.3: *Coeficiente de atrito total ($10^{-3}\eta_t$) para várias relações de comensuração e amplitudes de corrugações, à baixa temperatura ($T = 0.0005$).*

$\zeta \backslash u_0$	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
0.961	5.03 ± 0.05	5.13 ± 0.05	5.30 ± 0.05	5.53 ± 0.05	5.64 ± 0.06
0.950	5.01 ± 0.05	5.04 ± 0.05	5.09 ± 0.05	5.15 ± 0.05	5.25 ± 0.05
0.551	5.00 ± 0.05	5.00 ± 0.05	5.01 ± 0.05	5.01 ± 0.05	5.01 ± 0.05
0.525	5.01 ± 0.05	5.03 ± 0.05	5.09 ± 0.05	5.15 ± 0.05	5.30 ± 0.05

Tab. 4.4: *Ajustes quadráticos das curvas apresentadas na Figura 4.9.*

ζ	$10^{-3}\eta_0$	$10^{-1}c$
0.961	5.4 ± 0.4	2.695 ± 0.0008
0.950	5.00 ± 0.03	0.977 ± 0.0006
0.931	5.00 ± 0.03	0.024 ± 0.006
0.551	5.00 ± 0.01	0.049 ± 0.0006
0.525	5.00 ± 0.003	0.914 ± 0.006

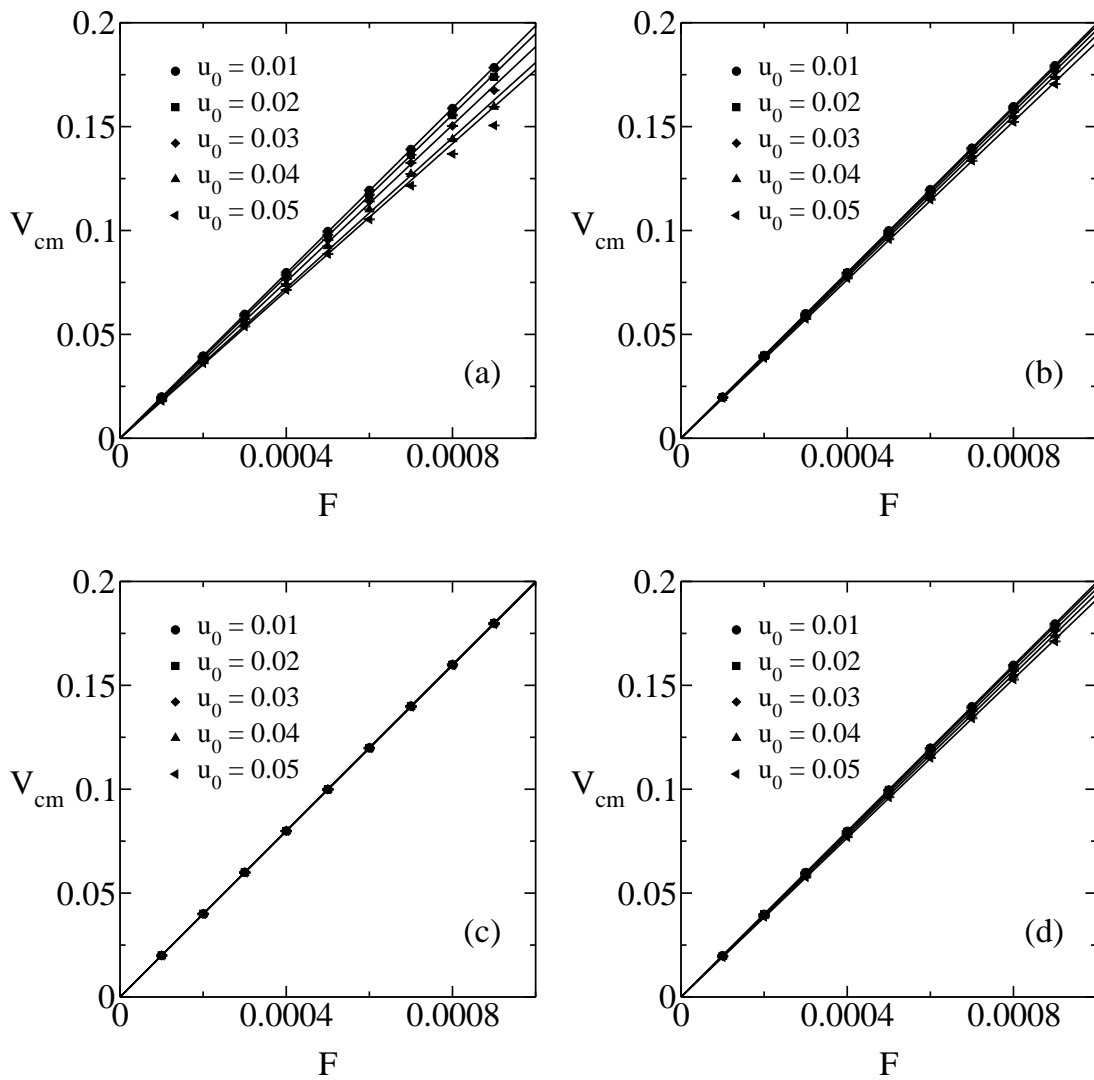


Fig. 4.8: *Velocidade média do centro de massas como função da força aplicada em baixa temperatura ($T = 0.0005$). Para as comensurações (a) 0.961, (b) 0.950, (c) 0.551, (d) 0.525 e diversas corrugações.*

4.3 Efeito da relação de comensuração adsorvato/substrato

Os resultados até aqui obtidos podem ser sintetizados nas duas curvas da Figura 4.11 na qual apresentamos o coeficiente c como função da relação de comensuração do substrato/adsorvato para as duas temperaturas estudadas. Essa curva nos diz como se comporta o atrito fonônico para uma dada comensuração. Observamos claramente

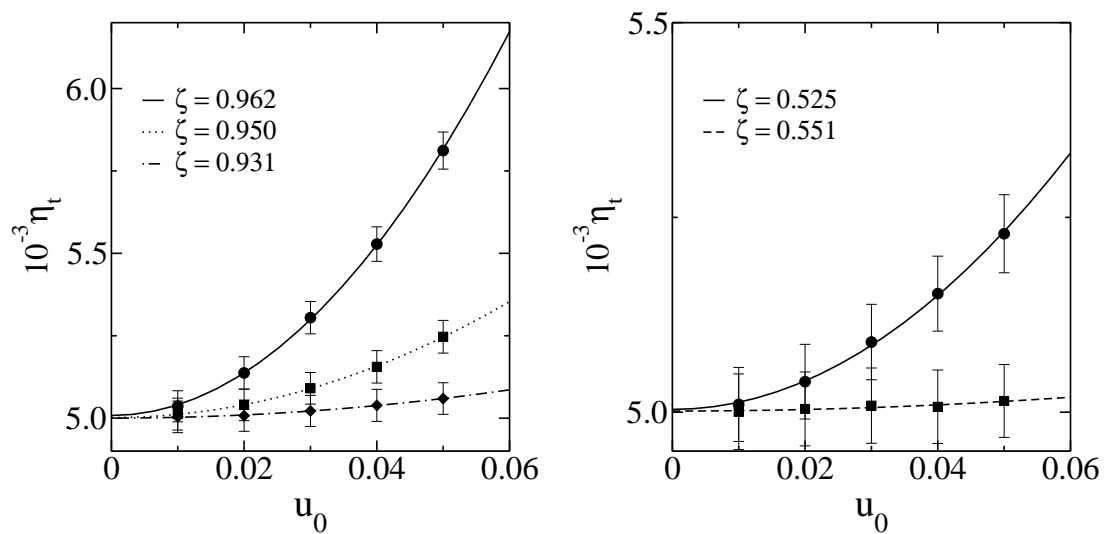


Fig. 4.9: Coefici
as con
0.0005,

abstrato para
ratura ($T =$

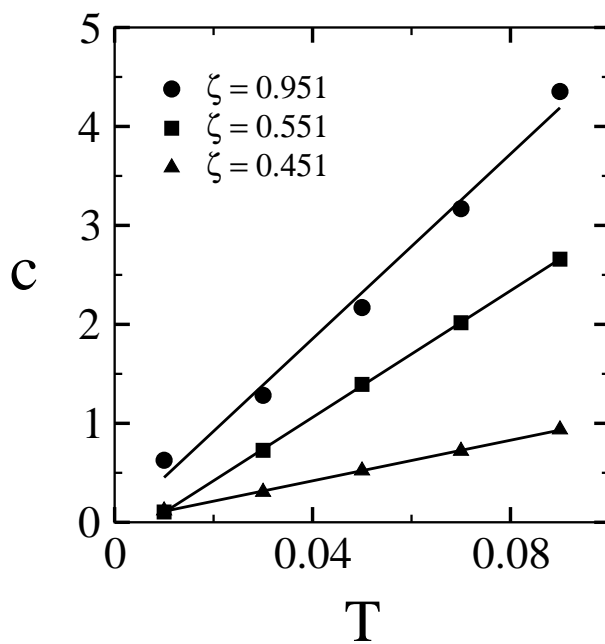


Fig. 4.10: Variação do coeficiente c ($\eta_{ph} = cu_0^2$) em função da temperatura para diversas relações de comensuração ζ .

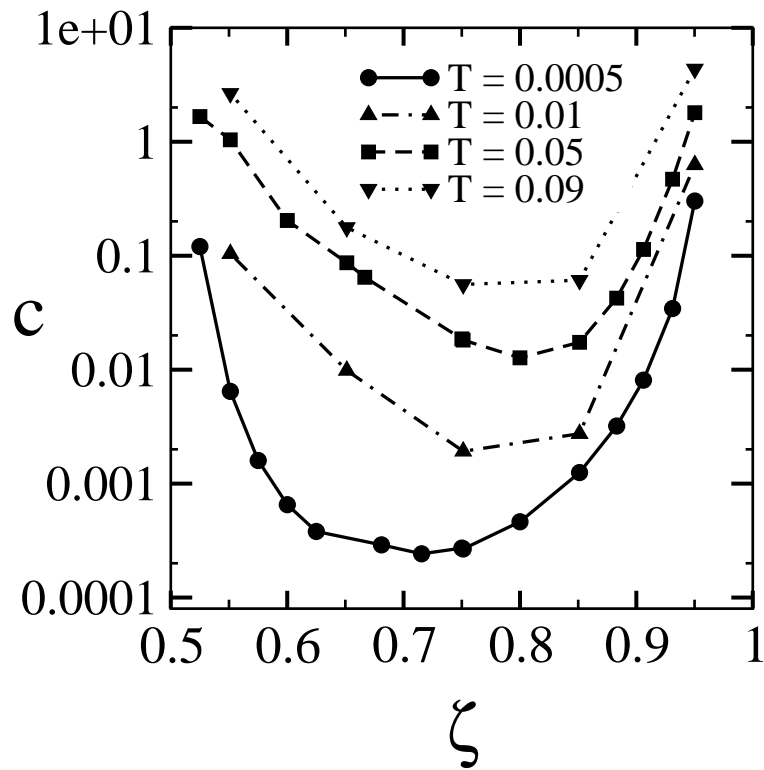


Fig. 4.11: *Comportamento do coeficiente c da relação quadrática entre o atrito total e a corrugação do substrato, como função da comensuração do sistema e da temperatura.*

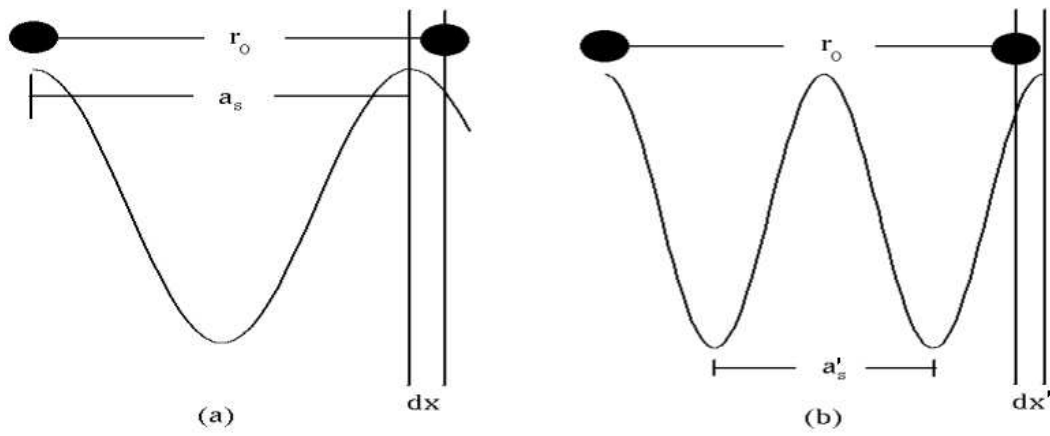


Fig. 4.12: *Configuração topológica de duas partículas contíguas sobre um substrato cristalino perfeito comprimido nas comensurações de (a) $\zeta = 0.95$ e (b) $\zeta = 0.55$.*

que o atrito fonônico é dramaticamente maior nas comensurações próximas das comensurações perfeitas $\zeta = 1.0$ e $\zeta = 0.5$. Quanto à dependência com a temperatura, de maneira geral vemos que o atrito aumenta com a temperatura, mas respeitando a dependência com ζ , a que se torna mais abrupta para temperaturas menores. Por outro lado, vemos que o atrito fonônico é menor naquelas comensurações perto de $\zeta = 0.5$ se comparadas com aquelas que estão igualmente perto de $\zeta = 1.0$. A fim de explicar este fato expressemos a separação entre duas partículas contíguas em termos do período do substrato. Se r_0 é a separação interpartícula da cadeia, a_s o período do substrato, e ζ a relação de comensuração do sistema $\zeta = a_s/r_0$, temos que

$$r_0 = \zeta^{-1} a_s,$$

assim, no caso em que a comensuração do sistema é $\zeta = 0.95$ duas partículas contíguas estão separadas $r_0 = 0.95^{-1} a_s = 1.05 a_s$, em quanto que se a comensuração do sistema é $\zeta = 0.55$ essa separação é $r_0 = 1.81 a_s$. Estas duas comensurações são apresentadas na Figura 4.12. No caso de $\zeta = 0.95$ (Figura 4.12 (a)) a segunda partícula está deslocada em $dx_a = 0.05 a_s$ à direita, em quanto que no caso de $\zeta = 0.55$ (Figura 4.12 (b)) este deslocamento é $0.19 a_s$ para a esquerda. Portanto, a comensuração que seria *equivalente* à $\zeta = 0.95$ é tal que a posição da segunda partícula está a $dx_a = 0.05 a'_s$ à

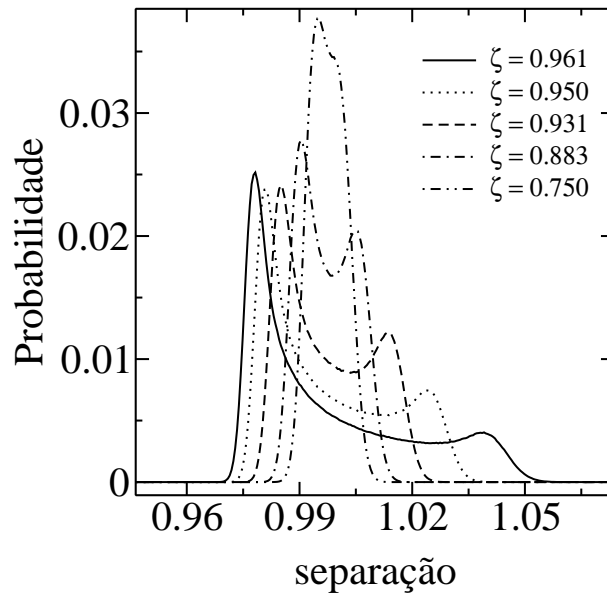


Fig. 4.13: *Distribuição de separações inter-adátomos para diferentes comensurações para a temperaturas de $T = 0.0005$, e corrugação de $u_0 = 0.04$, a força está atuando sobre os adátomos.*

direita do segundo máximo do substrato ou seja, que a separação entre as partículas seja $1.95 a'_s$ o que equivale a uma comensuração de $1.95^{-1} = 0.513$. Da mesma forma, no caso em que $\zeta = 0.55$ a comensuração equivalente é $\zeta = 0.846$. Contudo, mesmo casos *equivalentes* em comensuração apresentam valores de atrito fonônico diferentes já que, como podemos ver na Figura 4.12, a variação da energia potencial como função da posição é diferente em cada caso.

4.4 Efeito da estrutura adotada pelos adátomos

4.4.1 Densidade de separação e o fator de estrutura estático

Ao estudarmos densidade de separação interpartículas se observou que para a temperatura de $T = 0.0005$ o sistema exibe duas separações de equilíbrio. À medida que a temperatura aumenta estas duas posições se fundem numa só, e isto também acontece quando a comensuração do sistema vai para $\zeta = 0.75$ como se mostra na Figura 4.13. Ainda que as curvas de distribuição de separação apontem a existência de algum tipo de estrutura interna (dimerização) resultante da ação do potencial do substrato sobre

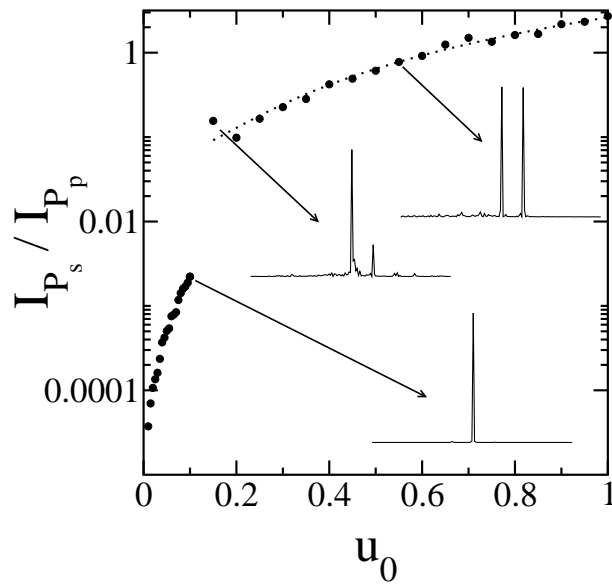


Fig. 4.14: *Evolução da razão dos dois picos principais do fator de estrutura estático como função da amplitude de corrugação do substrato para a razão de comensuração adsorvato/substrato de $\zeta = 0.95$ e temperatura é $T = 0.05$*

a cadeia de adátomos, não é possível saber a partir destas curvas como é que se organizam as partículas. Os resultados obtidos a partir dos espectros do fator de estrutura estático confirmam o já mencionado em relação à densidade de separação: o substrato obriga as partículas do adsorvato a assumir em algum tipo de estrutura o que se reflete no espectro como um novo pico que aparece do lado do pico principal, especialmente naquelas relações de comensuração adsorvato/substrato próximas à perfeita. Este segundo pico aparece muito tênue no caso de amplitudes de corrugação pequenas porém, como podemos observar na Figura 4.14 para o caso de $\zeta = 0.95$, além de $u_0 = 0.2$ a amplitude deste segundo pico aumenta abruptamente. Podemos perceber que o intervalo de corrugações estudado neste trabalho ($u_0 \leq 0.05$) está situado antes daquela transição.

4.4.2 Deformações topológicas adotadas pela rede de adátomos

A fim de observar estas estruturas foi necessário estudar diretamente a evolução temporal de cada partícula da cadeia. Porém, como as duas posições de equilíbrio apontadas

pelas curvas de distribuição de separação representam incrementos e decréscimos de, no máximo, 10% da separação original das partículas, foi necessário escalar as distâncias para amplificar as deformações facilitando a visualização. Para isto cada partícula foi deslocada de forma que sua separação com seus primeiros vizinhos, no equilíbrio, não seja maior que 10% de r_0 . A posição da partícula i se redefine como:

$$x'_i = x_i - x_{cm} - i(r_0 - \delta), \quad (4.4)$$

Desta maneira a separação entre duas partículas contíguas é, na média, δ . Com isto obtemos configurações como as apresentadas na Figura 4.15. . O comportamento observado para a comensuração de 0.750 é característico dos casos onde o atrito fonônico foi desprezível, enquanto que as figuras obtidas para a comensuração de 0.950 representam as situações onde o atrito fonônico foi dos maiores observados. Confirmando o obtido com a densidade de separação, aqueles casos que apresentaram pouco atrito fonônico não mostraram variações nas suas separações de equilíbrio ($\delta = 0.025$), diferentemente do obtido para a comensuração de 0.950 ($\delta = 0.125$) onde podemos observar claramente a existência de agrupamentos nos quais as partículas apresentam separações menores. Observou-se que à medida que a comensuração do sistema se afasta dos casos de comensuração perfeita o número de partículas que participa do agrupamento diminui até atingir um estado no qual desaparece totalmente (caso (a) da Figura 4.15). Ao se aplicar a força sobre as partículas os agrupamentos iniciam o movimento, comportando-se como uma partícula. Isto pode ser observado claramente na Figura 4.16, onde observamos o movimento das deformações do adsorvato. É importante salientar que com “deformações do adsorvato” estamos indicando movimentos dessas partículas relativos ao sistema centro de massas o qual está se deslocando com velocidade v_{cm} . Essas deformações deslocam-se em relação a esse sistema em movimento que representa um mecanismo adicional de dissipação interna. O resultado mais surpreendente se obteve para a comensuração de $\zeta = 2/3$ na temperatura de $T = 0.0005$, como pode ser apreciado na Figura 4.17: observa-se a formação de um kink clássico na cadeia de Lennard Jones. Quando não atua a força externa sobre

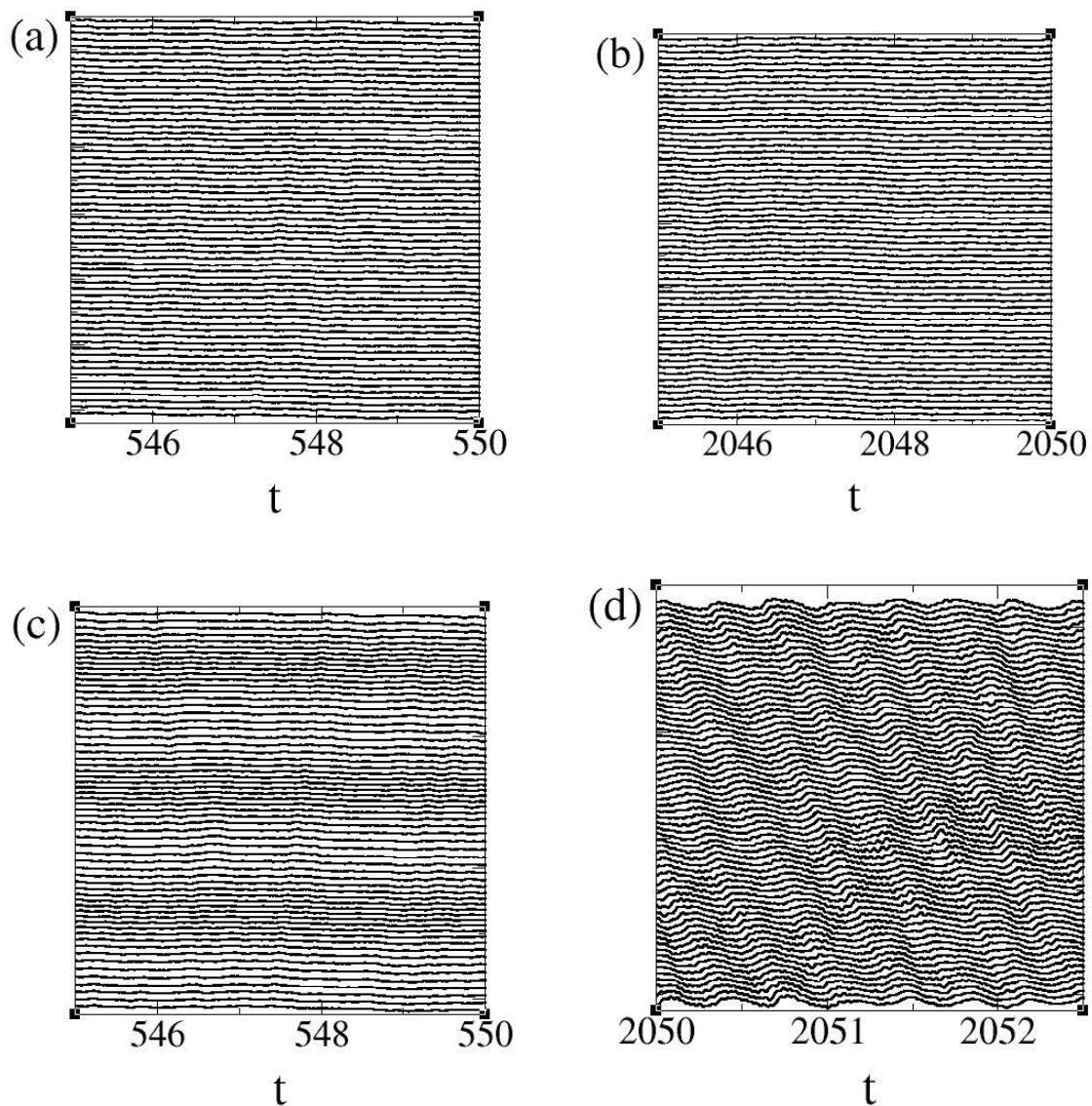


Fig. 4.15: *Instantâneas da posição de um conjunto de partículas da cadeia como função do tempo. Nas Figuras (a) e (b) a comensuração do sistema é 0.750 e na Figura (c) e (d) a comensuração é de 0.950. Nos casos (a) e (c) não há força aplicada sobre os adátomos, no caso (b) e (d) há força está atuando. A temperatura e corrugação do substrato é de $T = 0.0005$ e $u_0 = 0.04$. As posições das partículas foram escaladas conforme a equação 4.4 para amplificar os efeitos da deformação que de outra forma seriam visualmente imperceptíveis.*

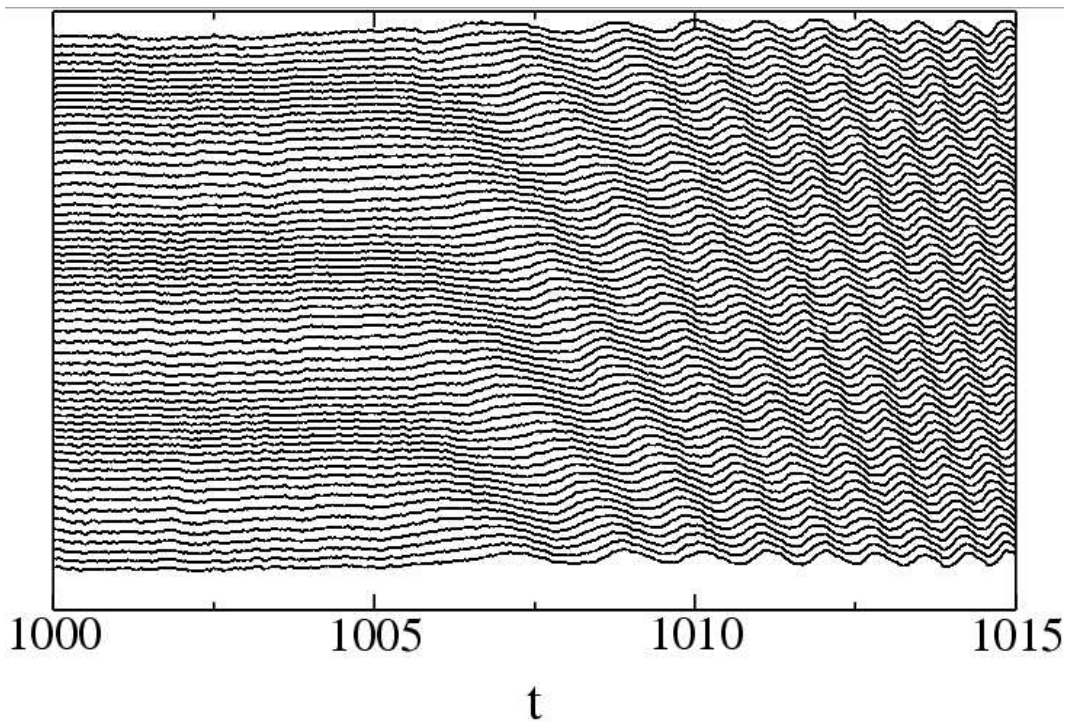


Fig. 4.16: *Evolução temporal das deformações da cadeia de adátomos para a relação de comensuração substrato/adsorvato $\zeta = 0.950$, $T = 0.0005$, $u_0 = 0.04$, a partir do momento em que a força é aplicada ($t = 1000$).*

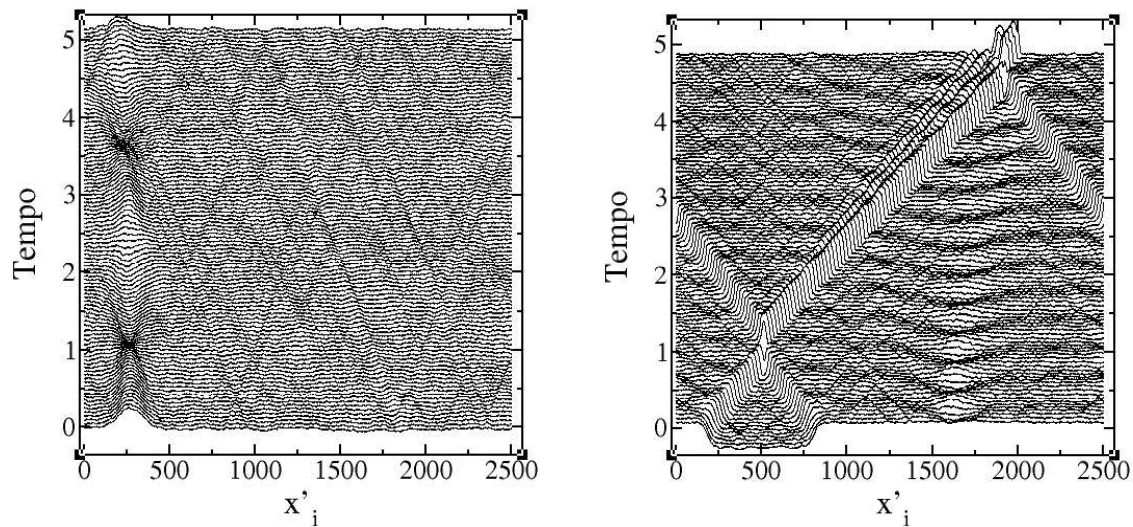


Fig. 4.17: *Evolução temporal das deformações da cadeia de adátomos na relação de comensuração do substrato/adsorvato $\zeta = 2/3$, para $T = 0.0005$, e a amplitude de corrugação de $u_0 = 0.04$, sem força (à esquerda) e com a força aplicada aos adátomos (à direita).*

as partículas a estrutura interna adotada pelos adátomos é um “breather” (na Figura 4.17 à esquerda). Quando há força aplicada se observa a propagação de um par kink-

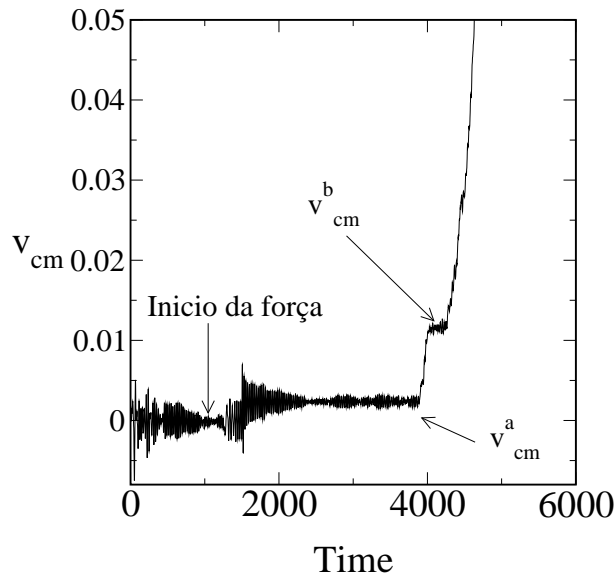


Fig. 4.18: *Velocidade do centro de massas do adsorvato para a relação de comensuração substrato/adsorvato $\zeta = 2/3$. A temperatura é $T = 0.0005$ e a amplitude de corrugação é $u_0 = 0.05$. A força aplicada é $F_{ext} = 0.00015$.*

antikink clássico, além de um “breather” (na Figura 4.17 à direita). Um resultado interessante nesta comensuração é que o valor da velocidade do centro de massas do adsorvato é independente da força aplicada, porém à medida que o tempo transcorre a estrutura apresentada na Figura 4.17 desaparece e o atrito fonônico vai a zero (ver Figura 4.18). Observando em detalhe a Figura 4.17 podemos notar que ao se deslocar o antikink pela rede este emite ondas que se propagam na direção contrária ao movimento do antikink. Seguindo o estudo realizado por Currie et al. [14], onde estudaram o efeito da discretização do espaço sobre a movimentação de um kink³, podemos conjecturar que esta “radiação” está relacionada com a energia que é constantemente dada às partículas pela força externa aplicada, já que a velocidade do kink aparentemente não se altera.

O resultado obtido para $\zeta = 2/3$ representa um caso “patológico” do sistema em estudo, pois o atrito experimentado neste caso está claramente relacionado à existência do kink na rede e possivelmente à radiação emitida por este ao se propagar na rede discreta durante o tempo em que o sistema suporta esse tipo de excitação que desa-

³ Segundo Currie et al. um kink se movimentando numa rede discreta emite fonões continuamente o que resulta na perda da sua energia ficando, finalmente, preso dentro do potencial de Peierls e Nabarro, donde fica oscilando perto do mínimo e gerando mais fônons.

parece a tempos grandes. Os resultados apresentados até aqui para as comensurações próximas às perfeitas, 1.0 e 0.5, ainda não permitem estabelecer as causas do atrito.

4.5 Estudo da densidade de estados vibracionais dos adátomos

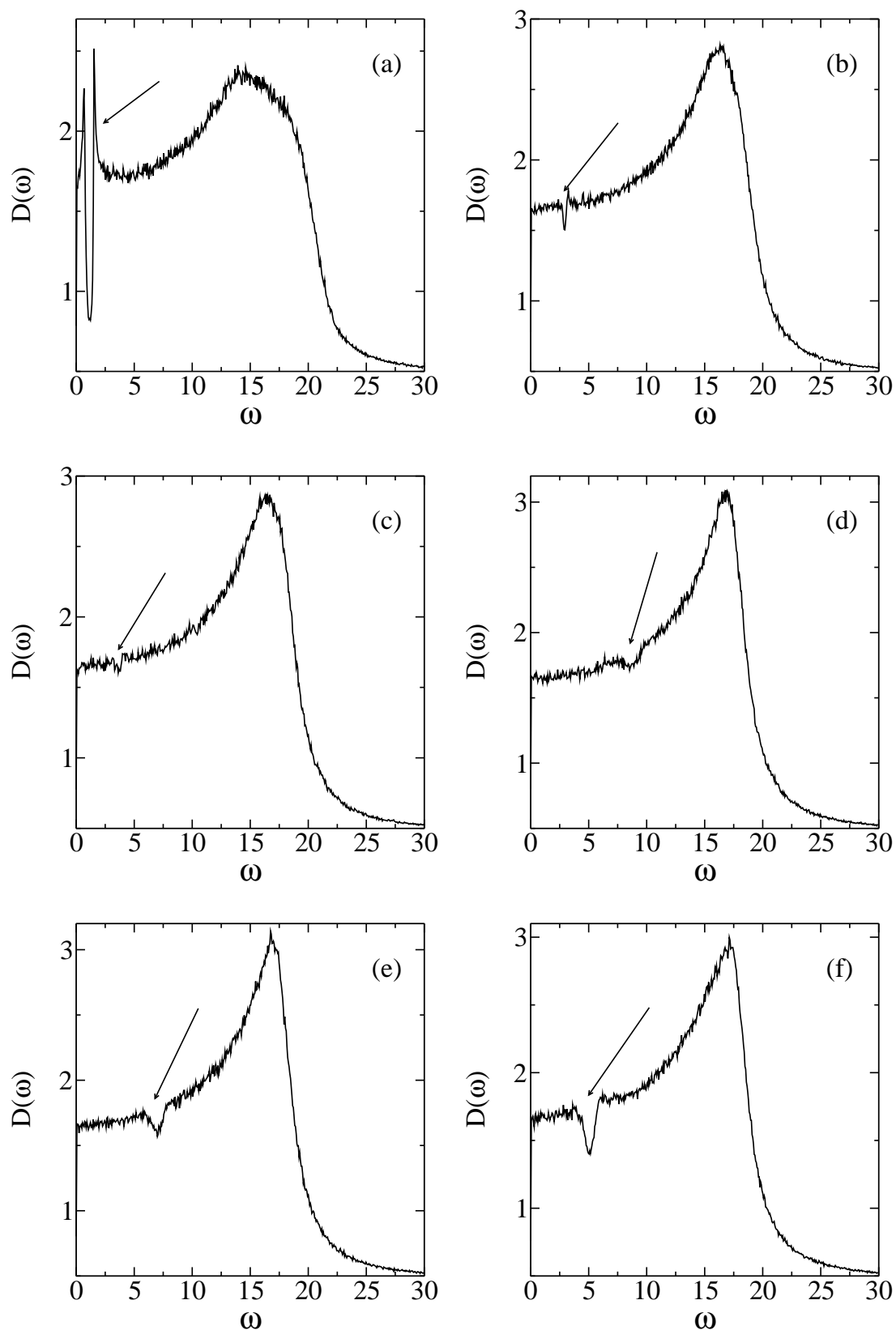


Fig. 4.19: *Varios espectro de densidade de estados vibracionais nas comensurações de (a) $\zeta = 0.950$, (b) $\zeta = 0.931$, (c) $\zeta = 0.906$, (d) $\zeta = 0.600$, (e) $\zeta = 0.575$, (f) $\zeta = 0.551$. A temperatura é para $T = 0.05$, e a amplitude de corrugação do substrato é $u_0 = 0.05$.*

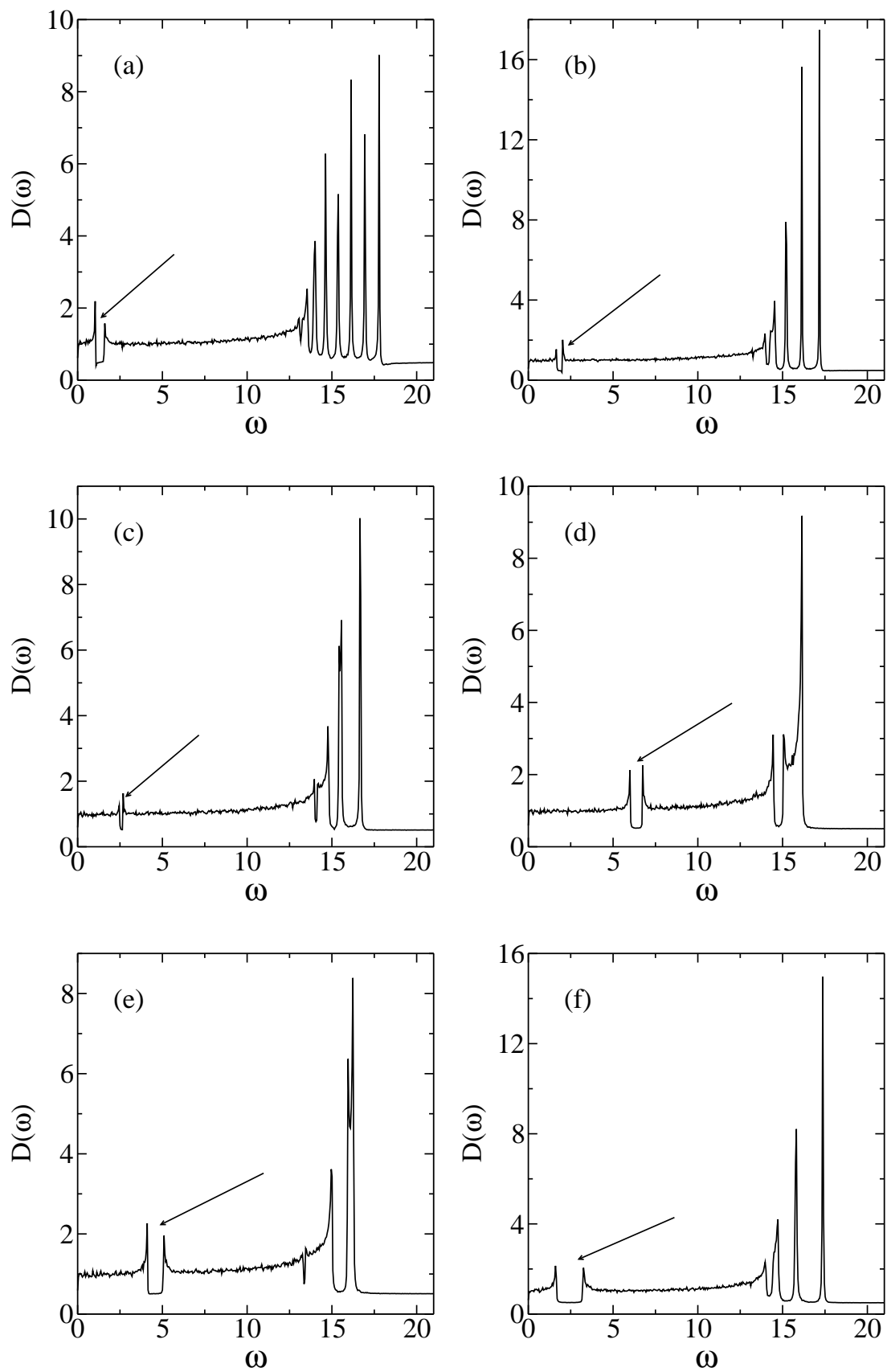


Fig. 4.20: *Varios espectros de densidade de estados vibracionais para $T = 0.0005$, $u_0 = 0.05$ nas comensurações de (a) $\zeta = 0.950$, (b) $\zeta = 0.931$, (c) $\zeta = 0.906$, (d) $\zeta = 0.575$, (e) $\zeta = 0.551$, (f) $\zeta = 0.521$.*

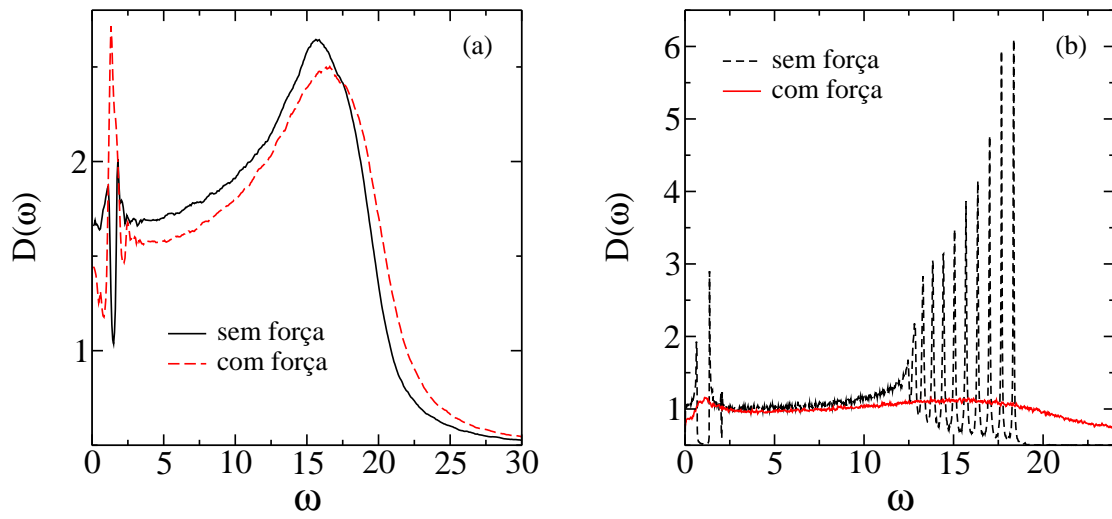


Fig. 4.21: *Efeito da aplicação da força na densidade de estados vibracional para os caso (a) de baixa temperatura ($T = 0.05$, $\zeta = 0.950$, $u_0 = 0.04$) e (b) muito baixa temperatura ($T = 0.0005$, $\zeta = 0.960$, $u_0 = 0.04$).*

A fim de obter maior informação sobre o comportamento dos adátomos nestas comensurações calculamos a densidade de estados vibracionais (DEV). Nas Figuras 4.19 e 4.20 podemos observar a DEV para algumas das comensurações estudadas nas temperaturas de $T = 0.05$ e $T = 0.0005$, respectivamente. A corrugação do substrato no primeiro caso é de $u_0 = 0.04$ e no segundo é $u_0 = 0.05$. Fica evidente, ao se comparar os dois conjuntos de Figuras, o efeito da temperatura. À baixa temperatura o tamanho finito do sistema manifesta-se no conjunto discreto de freqüências, na região de altas freqüências. Ao aumentar a temperatura os espectros associados aos modos normais se deslocam e se alargam (pela desordem) o que atenua o efeito das poucas freqüências na região de altas freqüências. Um fato que é comum a ambos conjuntos de figuras é a existência de um “gap” nas baixas freqüências. Independentemente da temperatura se pode perceber que à medida que a comensuração vai das bordas para o centro (de $\zeta = \{1.0, 0.5\}$ há 0.75) este “gap” se desloca para freqüência mais altas e se atenua. É interessante apontar que as curvas de DEV sofrem modificações localizadas no “gap” como resultado da aplicação da força, o que pode ser observado na Figura 4.21. Com base nesta figura podemos argumentar que o deslizamento da cadeia sobre o substrato excita os modos de vibração proibidos pela simetria adotada pela cadeia como resultado da sua comensuração (ver Figura 4.15). Uma característica que é par-

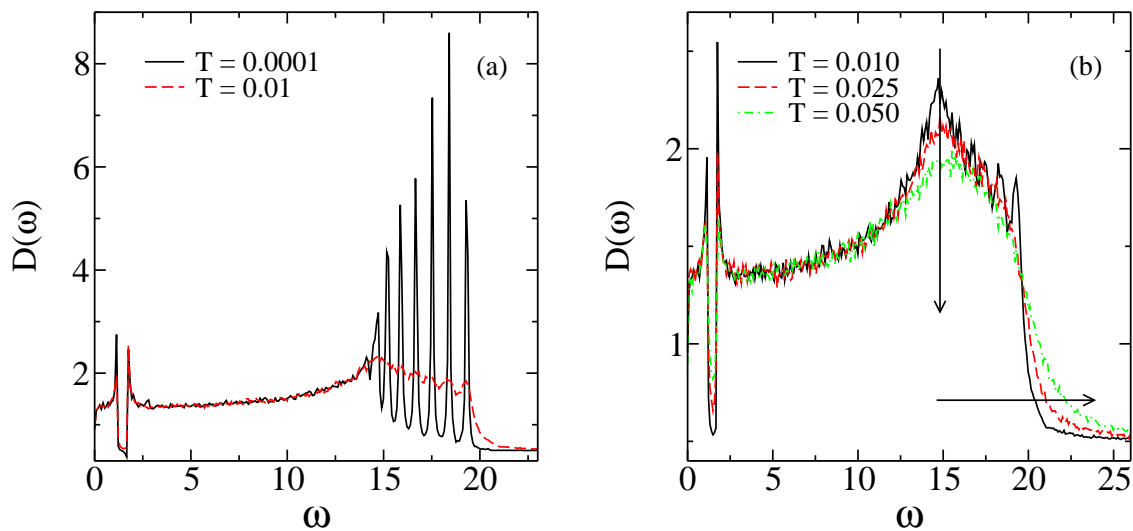


Fig. 4.22: *Densidade de estados vibracional para diferentes temperaturas. A comensuração do sistema é $\zeta = 0.950$ e a corrugação do substrato é $u_0 = 0.04$.*

particular aos espectros em $T = 0.0005$ é que à medida que ζ vai das bordas para o centro o número de “gaps” nas altas frequências diminui. Além disto, a posição do pico de mais alta frequência se move a frequências cada vez menores. O efeito da temperatura sobre os estados de vibração do sistema pode ser observado na Figura 4.22(a). Esta figura também verifica o já observado, o aumento da temperatura permite a vibração do sistema em frequências proibidas pela simetria em temperaturas mais baixas.

4.6 Estudos das curvas de dispersão dos adátomos

Além da densidade de estados, calculamos as curvas de dispersão do sistema nas diversas comensurações, corrugações e temperaturas analisadas. Como se mostra na Figura 4.23 observamos que estas curvas se mostram coerentes com o obtido com as curvas de densidade de estado. Observa-se a existência dos gap tanto na zona de baixas frequências quanto nas de altas frequências. Também se verifica o já descrito para as densidades de estados, como, por exemplo, o efeito da corrugação e da temperatura. Além disto, estas curvas proporcionam informação sobre o comportamento dinâmico dos modos de vibração, o que não se obtém das curvas de densidade de estado. Observou-se que ao se excitar um modo específico da cadeia, a energia não fica

restrita a este modo e sim flui a outros. Isto acontece principalmente nos modos de alta frequência e naqueles casos que apresentaram atrito fonônico maior, ou seja, para as comensurações próximas às perfeitas.

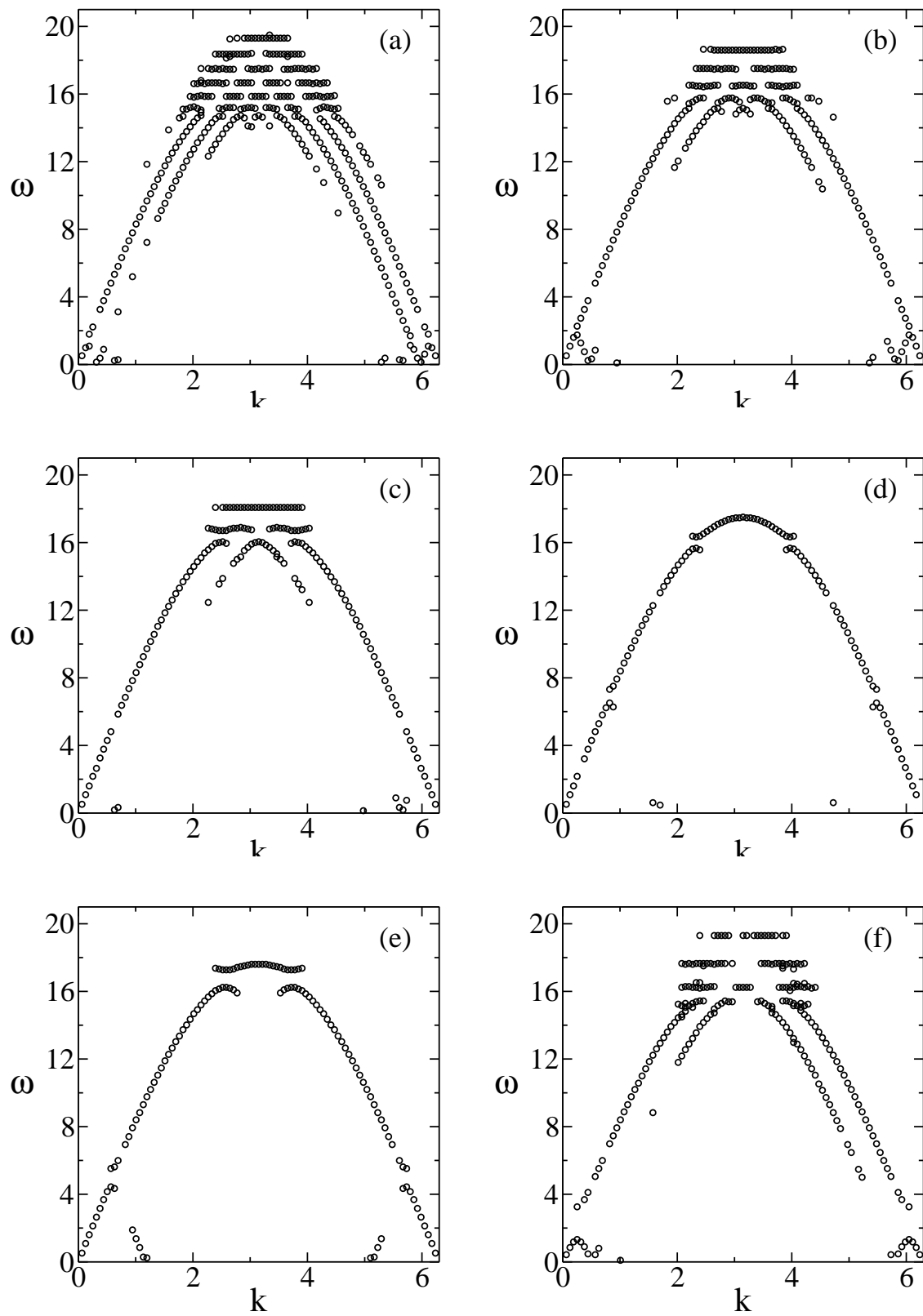


Fig. 4.23: Curva de dispersão para $T = 0.0005$, $u_0 = 0.05$ nas comensurações de (a) $\zeta = 0.950$, (b) $\zeta = 0.931$, (c) $\zeta = 0.906$, (d) $\zeta = 0.575$, (e) $\zeta = 0.551$, (f) $\zeta = 0.521$.

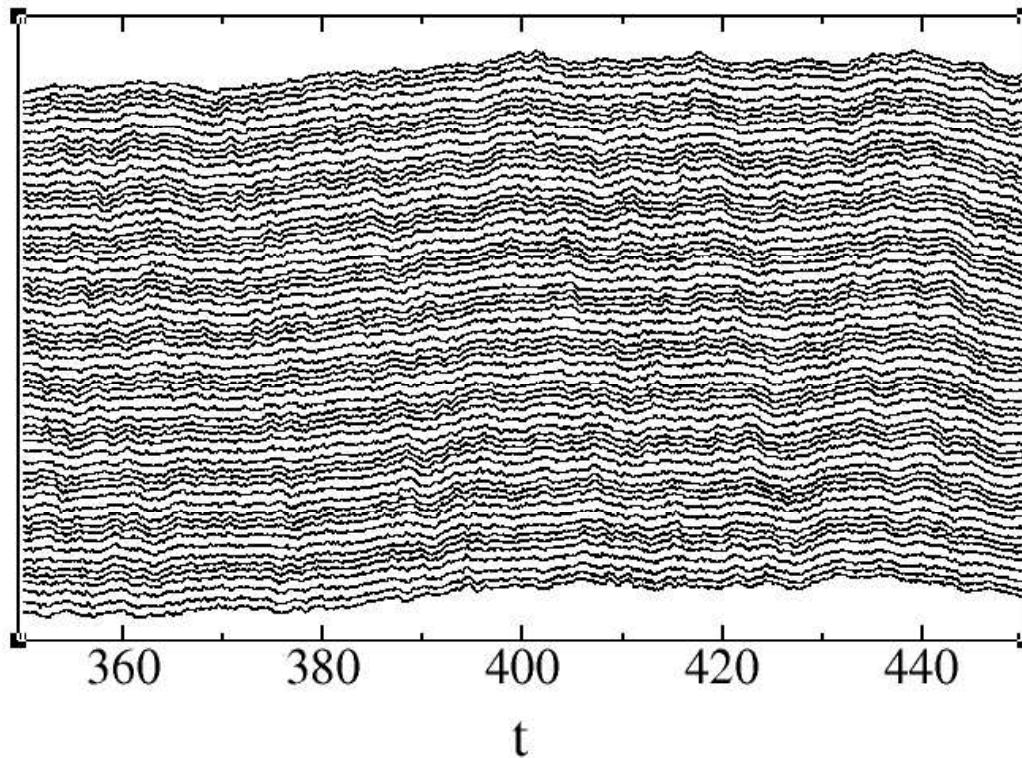


Fig. 4.24: *Instantânea da deformação adotada pela cadeia de adátomos na comensuração de $\zeta = 0.551$, $T = 0.0005$, $u_0 = 0.05$.*

Observando a curva de dispersão da Figura 4.23 (e) , percebemos que a sua forma é muito similar à obtida no caso de osciladores harmônicos acoplados com duas espécies de partículas acopladas, onde se obtém um ramo acústico e outro ótico. Quando observamos diretamente a configuração adotada pelos adátomos naquela comensuração (Figura 4.24) se pode distinguir que os adátomos se arranjam em ao menos dois tipos diferentes de agrupamento, um com maior separação interpartícula e outro onde as partículas estão mais próximas, além de que o número de partículas em cada tipo de agrupamento é diferente. Assim, parece que uma aproximação que permite dar uma explicação aos múltiplos ramos observados na altas frequências é que o sistema se organiza formando dois subconjuntos alternados de massas diferentes (o número de partículas em cada agrupamento é diferente). Estes conjuntos se comportam como "quase-partículas" que vibram dentro da rede como se fossem uma cadeia de osciladores harmônicos acoplados com uma célula unitária formada por duas massas diferentes.

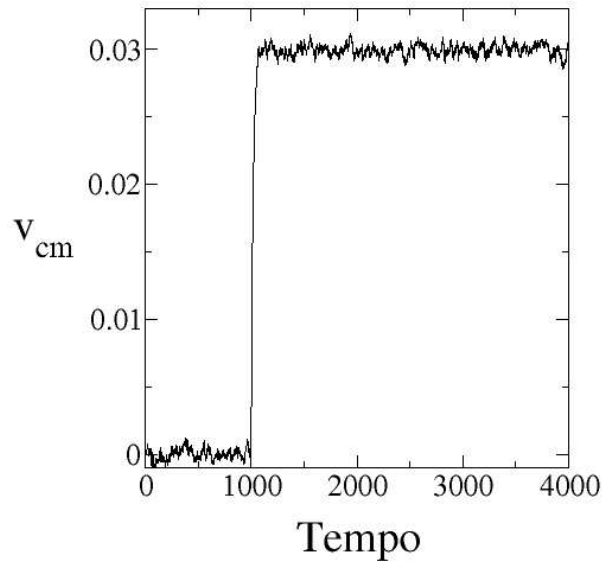


Fig. 4.25: *Comportamento da velocidade do centro de massas para uma comensuração de $\zeta = 0.950$ no modelo de FK.*

4.7 Efeito da escolha de um potencial interpartícula harmônico, modelo de Frenkel-Kontorova

Nesta seção estudamos o efeito do modelo do potencial de interação interpartícula nos resultados sobre o coeficiente de atrito. Se substituirmos o potencial de **LJ** (potencial inter adátomo) pelo potencial harmônico obtemos o modelo de **FK**. Para fins de comparação o valor da constante de força utilizada durante os cálculos com o modelo de FK foi o primeiro termo da série de Taylor do potencial de LJ, ou seja, $K_f = 72$, em unidades reduzidas. As forças e comensurações e temperaturas estudadas foram as mesmas que para o caso do potencial de LJ. Na Figura 4.25 apresentamos o comportamento da velocidade do centro de massas para a relação de comensuração de $\zeta = 0.950$. A força externa aplicada é $F_{ext} = 0.0015$, a temperatura $T = 0.0005$, observa-se que a velocidade média que é atingida pela cadeia de adátomos é $v_{cm} = 0.03$, de forma que o atrito experimentado pela cadeia de adátomos é de $\eta_t = 0.05$, o que coincide com o valor de η_e . Ou seja, para este caso não temos atrito de tipo fonônico. Este resultado é geral para todas as forças, todas as corrugações e todas as comensurações estudadas. Dado este resultado, podemos afirmar que para o modelo de **FK** não temos outro canal

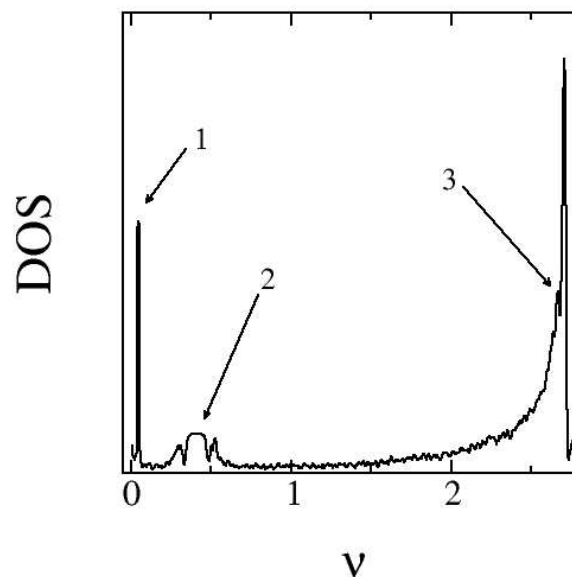


Fig. 4.26: *Densidade de estados vibracionais típica do modelo de FK, no caso em que a força é aplicada, para uma comensuração de $\zeta = 0.523$.*

através do qual a energia de translação é convertida em energia térmica para pequenos valores de forças aplicada. Porém, é bem conhecido que para este modelo podemos obter situações similares às encontradas para a comensuração $\zeta = 2/3$ ($T = 0.0005$) no caso do modelo com potencial de **LJ** [14, 47, 48]. De qualquer forma, calculamos as densidade de estados e as curvas de dispersão a fim de ver se o substrato modifica estas curvas.

Na Figura 4.26, é possível observar a curva de **DEV** para o modelo de **FK** quando a força atua sobre a cadeia de adátomos. A comensuração da cadeia é de $\zeta = 0.523$ e a temperatura é $T = 0.0005$. Nesta curva é possível encontrar todas características próprias às curvas de densidade de estado do modelo de **FK**. Antes de aplicar a força a curva de dispersão é similar à da cadeia de osciladores harmônicos acoplados. Quando a força atua sobre os adátomos, dependendo da razão de comensuração, são excitadas as vibrações com frequências apontadas na Figura 4.26.

A curva de dispersão para o modelo de **FK** não apresentou grandes variações se comparamos com a curva esperada para o caso de um cadeia de átomos livres, isto é, átomos não fisioadsorvidos. Na Figura 4.27 apresentamos a curva de dispersão para o caso de $\zeta = 0.950$. Esta curva caracteriza o comportamento observado para

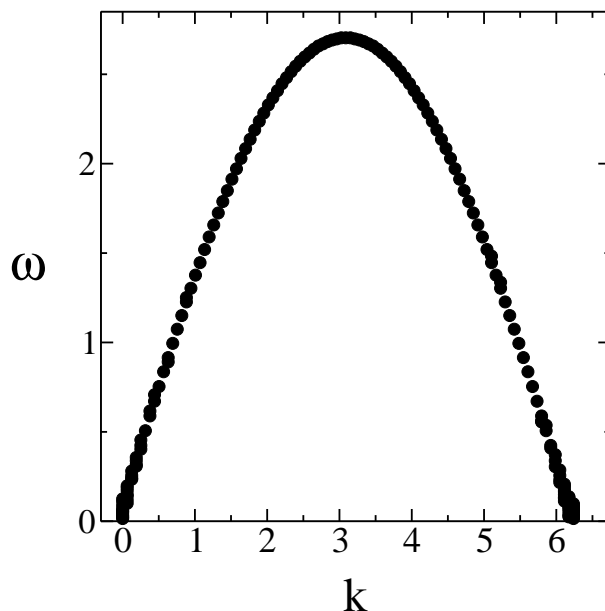


Fig. 4.27: *Curva de dispersão para o caso do modelo de FK para a comensuração de $\zeta = 0.950$.*

todas as comensurações estudadas com o modelo de **FK**. Observa-se que na região das frequências muito baixas aparecem múltiplos ramos, muito próximos entre si, porém parece ser apenas um efeito numérico do sistema finito.

4.8 Efeito da dinâmica do substrato sobre o coeficiente de atrito

Todo os s resultados que temos apresentados até agora consideram o substrato estático, e os efeitos térmicos sobre os adátomos são simulados através da inclusão de um termo estocástico. Cabe então perguntar qual é o efeito de um substrato dinâmico? Ainda que não apresentamos resultados exaustivos que permitam dar uma resposta completa a essa pergunta, mostramos que a sua participação dentro da dinâmica do sistema pode ser muito importante dependendo se o potencial de interação entre as partículas do substrato é forte ou fraco.

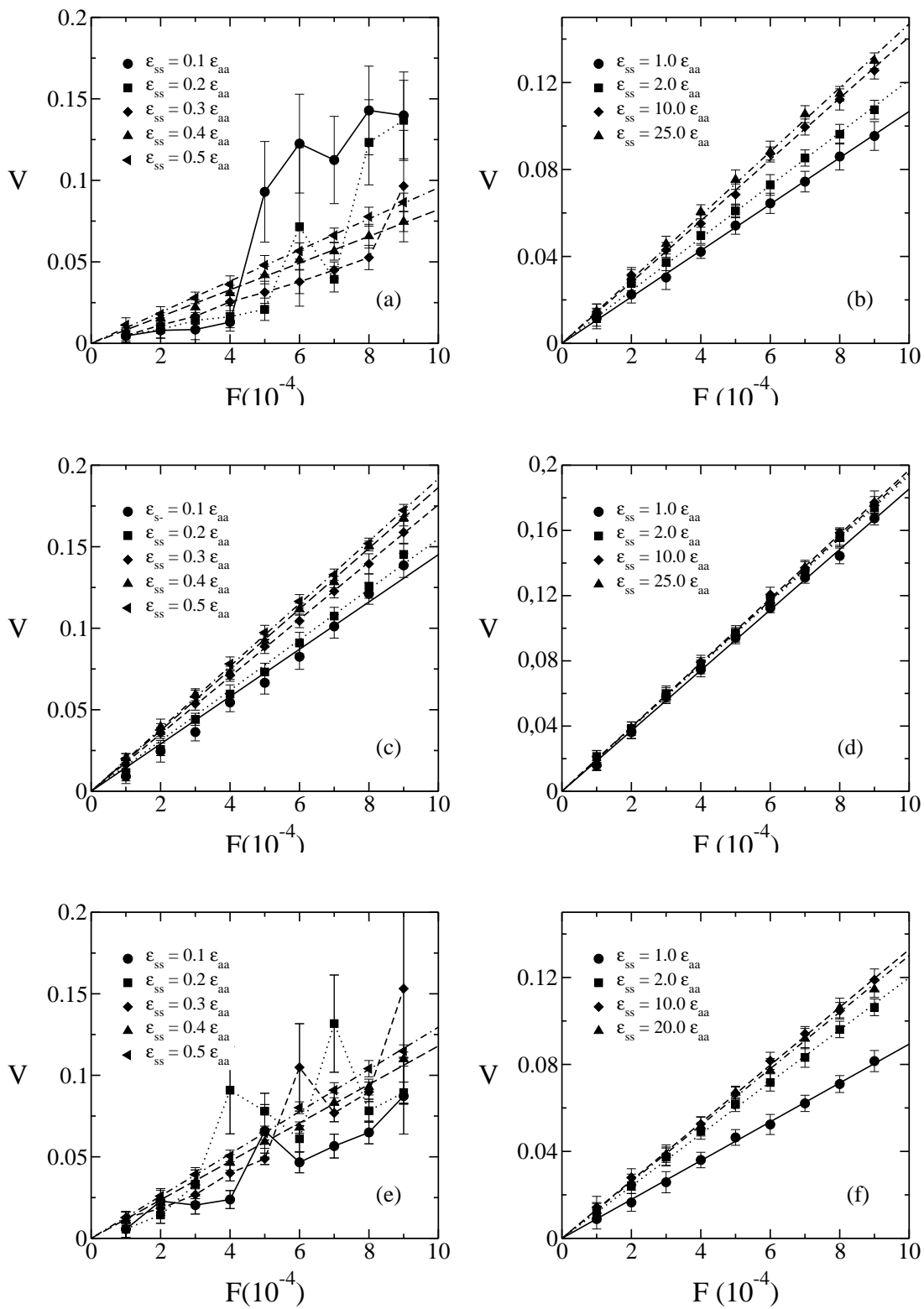


Fig. 4.28: *Velocidade do centro de massas da cadeia de adátomos como função da força aplicada no caso de substrato dinâmico. A temperatura em todos os casos é de $T = 0.0005$, e as comensurações são (a) e (b) $\zeta = 0.950$, (c) e (d) $\zeta = 0.75$, (e) e (f) $\zeta = 0.551$.*

Como é apresentado na Figura 4.28, observamos que similarmente ao obtido para

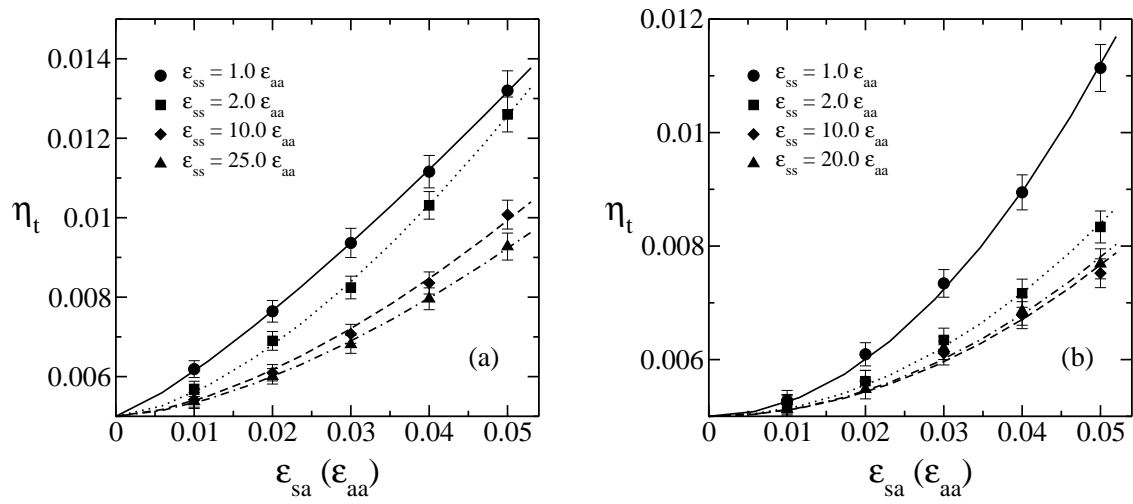


Fig. 4.29: *Coeficiente de atrito total como função da interação adsorbato-substrato para as comensurações (a) $\zeta = 0.950$ e (b) $\zeta = 0.551$ no caso do sistema com substrato dinâmico. A temperatura do sistema é $T = 0.05$*

o caso de substrato estático se verifica a relação linear entre a força aplicada e a velocidade atingida pelas partículas no caso em que a interação substrato-substrato é igual ou maior que a interação adsorbato-adsorbato. No caso de que a interação interpartícula do substrato é mais fraca que o potencial de interação do substrato, a linearidade depende fortemente de magnitude da interação substrato-adsorbato. No caso específico das comensurações próximas de 0.75 esta não linearidade é mais fraca. Dado que para algumas configurações se verifica a linearidade entre a força aplicada e a velocidade do centro de massas dos adátomos, podemos investigar se para esses casos a relação quadrática entre o coeficiente de atrito e a corrugação (neste caso a interação adsorbato-substrato) ainda é válida. Nossos resultados apontam que para aquelas comensurações não tão próximas às comensurações perfeitas $\{1.0 \text{ e } 0.5\}$ ainda é válida a relação quadrática, como pode ser visto na Figura 4.29(b). Nessa mesma figura observamos que à medida que o substrato endurece o coeficiente de atrito fonônico diminui. Na figura 4.29(a) observamos uma comensuração muito mais próxima da comensuração perfeita, nesse caso a relação quadrática não se verifica. Para ajustar os dados em dita curva usamos a seguinte relação

$$\eta_t = \eta_e + b \varepsilon_{s-a}^n.$$

Observamos que à medida que o substrato fica mais duro o expoente n tende há 2.

Capítulo 5

Conclusão

É interessante que dado o impacto direto que o atrito produz na sociedade contemporânea o estudo deste tema ainda seja um área de atividade crescente do ponto de vista da pesquisa fundamental. A razão disto é que ainda não tem sido respondida uma grande quantidade de questões fundamentais que têm intrigado ao homem por muitos séculos, e aos cientistas desde Leonardo da Vinci. Certamente, com os métodos tecnológicos desenvolvidos após a revolução industrial, temos sido capazes de controlar os efeitos prejudiciais que o atrito provoca porém, muitos destes métodos ainda são empíricos não atacando, desta forma, a origem fundamental do atrito. Ainda que as pesquisas científicas desenvolvidas a partir dos anos de 1970 permitam construir um mapa mais ou menos coerente do atrito macroscópico, mesoscópico e/ou nanoscópico de forma independente, não se entende como é que o atrito muda ao passar de dimensões nanoscópicas para macroscópicas. Hoje em dia se entende que este tipo de descrição é difícil de forma que têm se preferido direcionar os esforços à compreensão de cada caso em particular independentemente, sendo que os cientistas (químicos e físicos, especificamente) têm se dedicado principalmente a compreender os fenômenos relacionados ao atrito em escala mesoscópica e em especial na escala nanoscópica dado o advento da nanotecnologia.

Após a publicação dos resultados obtidos por Krim et al. com a microbalança de quartzo, nós físicos fomos capazes de entender processos fundamentais envolvidos no atrito, que acontecem em escala de espaço e tempo muito curtos. Percebemos o papel fundamental dos fônons no atrito. Junto a isto, os desenvolvimentos tanto teó-

ricos quanto experimentais relacionados com o estudo do modelo proposto por Frenkel e Kontorova no início do século passado, e que só recentemente foram totalmente entendidos, permitiram aos físicos teóricos, contribuir de forma ativa nas pesquisas relacionadas com atrito nanoscópico.

A nossa pesquisa, apresentada nesta tese de doutorado, insere-se dentro deste contexto. Nosso trabalho é uma continuação natural de uma série de pesquisas realizadas por Persson et al. [44, 43, 42, 46, 41, 40, 45], Sokoloff et al. [56, 59, 58, 61, 62, 60, 57, 63] e em especial dos trabalhos realizados por Cieplak et al. [13] e Liebsch et al. [33]. Basicamente o ponto fundamental nestas pesquisas teóricas é determinar qual é a causa fundamental do atrito em escala nanoscópica: é a conversão da energia de translação através dos modos de vibração da rede ou conversão de energia através de excitação e decaimentos de estados eletrônicos. No seu trabalho, Cieplak et al. apresentaram resultados analíticos mostrando a relação entre o atrito com origem fonônica e a amplitude de corrugação do substrato, a qual foi recentemente verificada experimentalmente por Coffey e Krim [64]. Contudo, desses trabalhos não se depreende se essa contribuição é a de maior importância. Liebsch et al. tentaram contornar as limitações do trabalho analítico de Cieplak et al. [13] utilizando a técnica de dinâmica molecular browniana no estudo do atrito experimentado por sistemas tratados experimentalmente. Eles conferiram numericamente a relação entre o coeficiente de atrito fonônico e a amplitude de corrugação. Também determinaram que, para o caso específico do sistema estudado por eles, o atrito fonônico pode ser mais importante que o eletrônico dependendo da amplitude de corrugação. Porém, nesse trabalho se depararam com que, dependendo da orientação relativa da camada de adsorvato em relação ao substrato, o atrito fonônico era afetado drasticamente. Assim, era necessário estudar um sistema unidimensional onde efeitos topológicos pudessem ser controlados de forma precisa, e não o resultado da orientação preferida pelo adsorvato. Esse representa o principal objetivo desta tese o que acreditamos ter cumprido satisfatoriamente. Além disso, nosso trabalho completa o panorama da importância relativa dos canais de contribuição ao atrito atômico. Estudamos o atrito experimentado por uma cadeia de partículas inte-

ragentes que deslizam sobre um substrato que pode ser estático ou dinâmico. Para isto utilizamos a técnica de dinâmica molecular Browniana a fim de simular o movimento das partículas.

Nosso resultados mostram claramente, através do uso de dois métodos independentes, que o atrito experimentado pela cadeia de adátomos que desliza sobre um substrato estático apresenta, com raras exceções, um comportamento viscoso i.e, a força de atrito é diretamente proporcional à velocidade das partículas, quando a força aplicada é pequena. Este comportamento se mostrou robusto a variações de temperatura e de potencial de interação interpartícula, além de se manter independente de se a dinâmica do substrato era considerada. Mas é importante destacar que no caso do potencial harmônico (modelo clássico de FK) a contribuição dos fônons ao atrito parece ser desprezível.

Verificamos os resultados previamente obtidos por Cieplak et al. e Liebsch et al., que o atrito fonônico é diretamente proporcional ao quadrado da amplitude de corrugação do substrato. Praticamente para todas as comensurações estudadas foi possível expressar o atrito total experimentado pela cadeia de adátomos como a soma da componente eletrônica mais a contribuição fonônica. Utilizando a constante de proporcionalidade entre o coeficiente de atrito fonônico e a amplitude de corrugação fomos capazes de determinar em quais circunstâncias o atrito fonônico pode (dependendo do valor relativo do atrito eletrônico) ser mais importante que o atrito eletrônico. Observamos também que o atrito fonônico aumenta aproximadamente de forma linear com a temperatura, a temperaturas relativamente baixas. Vimos que nos casos em que a relação de comensuração do adsorvato/substrato está próxima da comensuração perfeita $\{1.0, 0.5\}$ o coeficiente de atrito fonônico aumenta drasticamente. Esta dependência do coeficiente de atrito fonônico com a comensuração pode explicar o resultado obtido por Liebsch et al. que observaram um aumento sensível do atrito fonônico com uma rotação da camada de adsorvato; acreditamos que a relação de comensuração vista pelas partículas do adsorvato mude de forma que quando aumenta o atrito fonônico o substrato se torna muito parecido ao adsorvato.

Estudando a curva de densidade de separação e a evolução temporal e espacial de cada partícula determinamos que estas formam estruturas. A morfologia da estrutura depende sensivelmente da relação de comensuração adsorvato/substrato e da amplitude de corrugação, de forma que temos estruturas muito bem definidas naqueles casos que obtivemos muito atrito fonônico. Notamos que as estruturas antes de aplicar a força estão estáticas e após a aplicação da força passam a um estado dinâmico. Este comportamento parece estar intimamente ligado com o fato de que as curvas de densidade de estado e as curvas de dispersão apresentam um "gap" na região das baixas frequências. Quando é aplicada a força observamos que as frequências anteriormente proibidas são excitadas. Desta forma parece que um cenário que explica a origem do atrito no caso de forças fracas esteja relacionado com o fato de a força obrigar o sistema a vibrar com frequências proibidas pela simetria, ativando um canal eficiente de dissipação (a relação de comensuração adsorvato/substrato impõe esta simetria). Nossos resultados também apontaram que este possível mecanismo de conversão energética não é o único. No caso em que a comensuração é $\zeta = 2/3$ obtivemos que o sistema adotou um comportamento de sistema clássico de Frenkel-Kontova, apresentando a formação de kink e "breather" para o caso de baixas temperaturas. Contudo, à diferença do sistema clássico, o tempo de vida média destas deformações é muito curto, a interação forte com os fônons da rede o que produz o seu aniquilamento. O interessante com relação à aparição desta deformação é que enquanto ela existir na rede o atrito total é muito alto e independente da força aplicada mas dificilmente pode ser observado. Quando reduzimos o nosso sistema ao sistema clássico de Frenkel-Kontorova vimos que este não apresentou atrito fonônico em nenhuma das configurações estudadas (variando temperatura, amplitude de corrugação e/ou razão de comensuração). Este resultado aponta o papel fundamental desenvolvido pelo potencial de interação.

Para finalizar gostaríamos de enfatizar que ainda existem muitas configurações a serem tratados mediante o uso de sistemas unidimensionais. Como mencionamos aqui dos tópicos que foram pouco estudados por nós: o efeito do potencial de interação sobre o atrito fonônico e sua relação com as estruturas adotadas pela cadeia de adatomos.

Neste ponto talvez seja interessante tratar um potencial como o potencial morse onde podemos modificar diversas propriedades dele a fim de observar seu efeito no atrito total experimentado pela cadeia. Estudar o efeito do substrato dinâmico usando um sistema similar ao utilizado por Coffey e Krim [64] recentemente para estudar experimentalmente o efeito da amplitude de corrugação sobre o coeficiente de atrito, i.e, depositar sobre um substrato estático (simulado através de uma função senoidal) uma camada de partículas (que é conhecido como terceiro corpo) que estará em contato direto com os adátomos. Por último estudar o efeito da forma do substrato utilizando, por exemplo, o potencial de Peyrard-Reimossenet [49].

Referências Bibliográficas

- [1] M. P. ALLEN. Brownian dynamics simulation of chemical reaction in solution. *Molecular Physics*, 40(5):1073–1087, Aug. 1980.
- [2] M. P. ALLEN. Algorithms for brownian dynamics. *Molecular Physics*, 47(3):599–601, Oct. 1982.
- [3] M P Allen and D J Tildesley. *The Frenkel-kontorova model: Concepts, Methods, and applications*. Oxord, Clarendon Press, 1987.
- [4] S. Aubry. Devil s staircase and order without periodicity in classical matter. *Journal de Physique*, 44(2):147–162, 1982.
- [5] S. AUBRY and P. Y. Le Daeron. The discrete frenke-kontorova model and its extensions. *Physica D*, 8(3):381–422, 1983.
- [6] B Bhushan. *Introduction to tribology*. John Wilwy & son, Inc, New York, 2002.
- [7] B. BHUSHAN, J. N ISRAELACHVILI, and U LANDMAN. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale. *Nature*, 374(6523):607–616, Apr. 1995.
- [8] A. R. Bishop and T. Schneider. *Solitons and Condensed Matter Physics*. Springer, Springer-Verlag, 1981.
- [9] R. Boesch, C. R. Willis, and M. El-Batanouny. Spontaneous emission of radiation from a discrete sine-gordon kink. *Physical Review B*, 40(4):2284–2296, Aug. 1989.
- [10] F. P. Bowden. A discussion on friction: The mecanism of friction. *Proc. Roy. Soc. A*, 112(111):439–449, May. 1952.

- [11] Oleng M Braun and Yuri S Kivshar. Nonlinear dynamics of the frenkel-kontorova model. *Physical Reports*, 306(1-2):1–108, Dec. 1998.
- [12] B. Chirikov. A universal instability of many-dimensional oscillator system. *Physical Reports*, 52(5):263–379, 1979.
- [13] M. Cieplack, E. D. Smith, and O. M. Robbins. Molecular origins of frictions: The force on adsorbate layers. *Science*, 265(5176):1209–1212, Aug. 1994.
- [14] J F Courier, S E Trullinger, A R Bishop, and J A Krumhansl. Numerical simulation of sine-gordon solitons dynamic in presence of perturbation. *Physical Review B*, 15(12):5567–5580, Jun. 1977.
- [15] P. Y. Le Daeron and S. AUBRY. The metal-insulator transition in the pierls chain. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 16(24):4827–4838, 1983.
- [16] C. DALY and J. KRIM. Sliding friction of solid xenon monolayers and bilayers on ag(111). *Physical Review Letters*, 76(5):803–806, Jan. 1996.
- [17] A. Dayo, W. Alnasrallah, and J. Krim. Superconductivity-dependent sliding friction. *Physical Review Letters*, 80(8):1690–1693, Feb. 1998.
- [18] J M Dickey and Arthur Paskin. Computer simulation of the lattice dynamics of solids. *Physical Review*, 188(3):1407–1418, Dec. 1969.
- [19] P. G. Drazin and R. S. Johnson. *Solitons: an introduction*. Cambridge university press, Great Britain, 1989.
- [20] M. WEISS; F. J. ELMER. Dry friction in the frenkel-kontorva-tomlinson model:static properties. *Phys. Rev. B*, 53(11):7539 – 7549, Mar. 1996.
- [21] M. B. Fogel, S. E. Trulliger, A. R. Bishop, and J. A. Krumhansl. Dynamic of sine-gordon solitons in presence of perturbations. *Physical Review B*, 15(3):1578–1592, Feb. 1977.

- [22] J. Ford. The fermi-pasta-ulam problem: paradox turns discovery. *Physical Reports*, 213(5):273–310, Aug. 1991.
- [23] F. C. Frank and J. H. Van Der Merwer. One-dimensional dislocations. i. static theory. *Proceeding of the Royal Society of London seria A - Mathematical and Physics*, 198(1053):205–216, 1949.
- [24] J P Hansen and I R McDonald. *Theory of simples liquids*, chapter 7. Academic Press, London, 1996.
- [25] H. Hirooka and N. SAITÔ. Computer studies on approach to thermal equilibrium in coupled anharmonic oscillators i. two dimensional case. *Journal of the physical society of Japan*, 26(3):624–630, Mar. 1969.
- [26] Y. Ishimori and T. Munakata. Kink dynamics in the discrete sine-gordon system a perturbation approach. *Journal of the physical society of Japan*, 51(10):3367–3374, 1982.
- [27] F. M. Izrailev and B. V. Chirikov. Statistical propertirs of a nonlinear string. *Soviet Physics - Doklady*, 11(1):30–32, Jul. 1966.
- [28] j Krim and A Windom. Damping of a crystal oscilation by an adsorbed monolayer and its relation to interfacial viscosity. *Phys. Rev. B*, 38(17):12184–12189, Dec. 1988.
- [29] J. KRIM. Progress in nanotribology: Experimental probes of atomic scale friction. *Comments Cond. Mat. Phys.*, 17(8):263–280, Aug. 1995.
- [30] J. KRIM. Surface science and atomic-scale origins of friction: what once old is new again. *Surface Science*, 500(3):741–758, Dec. 2002.
- [31] J KRIM, D H SOLINA, and R CHIARELLO. Nanotribology of kr monolayer: A quartz-crystal microbalance study of atomic-scale friction. *Physical Review Letters*, 66(2):181–184, Dec. 1991.

- [32] J KRIM, E T Watts, and J Diegel. Slippage of simple liquid films adsorbed on silver and gold substrate. *J. Vac. Sci Technol. A*, 8(4):3417–3420, Aug. 1990.
- [33] A LIEBICH, S GONÇALVES, and M KIWI. Electronic vs phononic friction of xenon on silver. *Physical Review B*, 60(7):5034–5043, Aug. 1999.
- [34] BRAUN O. M. and KIVSHAR Y. S. *The Frenkel-kontorova model: Concepts, Methods, and applications*. Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [35] C. M. MATE, G. M. McCLELLAND, R. ERLANDSSON, and S. CHIANG. Atomic-scale friction tungsten tip on a graphite surface. *Physical Review Letters*, 59(24):1942–1945, Dec. 1987.
- [36] A. C. Newell. *Nonlinear Wave Motion*. American Mathematical Society, Rhode Island, 1974.
- [37] T. Novotný and B. Velický. Electronic sliding friction of atoms physisorbed at superconductor surface. *Physical Review Letters*, 83(20):4112–4115, Dec. 1999.
- [38] N. Ooyama, H. Hirooka, and N. SAITÔ. Computer studies on approach to thermal equilibrium in coupled anharmonic oscillators ii. one-dimensional case. *Journal of the physical society of Japan*, 27(4):815–824, Oct. 1969.
- [39] ROSENAU P. Dynamics of nonlinear mass-spring chains near the continuum-limit. *Phys. Lett. A*, 118(5):222–227, Oct. 1986.
- [40] B. N. J. Persson. Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers. *Physical Review B*, 44(7):3277–3298, Aug. 1991.
- [41] B. N. J. PERSSON. Theory and simulation of sliding friction. *Physical Review Letters*, 71(8):1212–1215, Aug. 1993.
- [42] B. N. J. PERSSON. Theory of friction and boundary lubrication. *Physical Review B*, 48(24):18140–18158, Dec. 1993.

- [43] B. N. J. PERSSON. *Sliding friction. Physical principles and applications*. Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [44] B. N. J. PERSSON and A NITZAN. Linear sliding friction: On origin of microscopic friction for xe on silver. *Surface Science*, 367(3):261–275, Dec. 1996.
- [45] B. N. J. PERSSON and E. Tosatti. The puzzling collapse of the electronic sliding friction on a superconductor surface. *Surface Science*, 411:L855–L857, ??? 1998.
- [46] B. N. J. PERSSON and A I VOLOKITIN. Electronic friction of physisorbed molecules. *Journal of chemical physics*, 103(15):8679–8683, Nov 1995.
- [47] M Peyrard and S Aubry. Critical behavior at the transition by breaking of analyticity in the discrete frenkel-kontorova model. *Journal Physical C*, 188(16):1593–1608, Aug. 1983.
- [48] M Peyrard and M D Kruskal. Kink dynamics in the highly discrete sine-gordon system. *Physica D*, 14(1):88–102, Aug. 1984.
- [49] M. Peyrard and M Remoissenet. Solitons excitations in one-dimensional atomic chain with a nonlinear deformable substrate potential. *Physical Review B*, 26(6):2886–2899, Sep. 1982.
- [50] S. Sh. Rekhviashvili. The phenomenon of decrease in the friction force upon transition to the superconducting state. *Technical Physics Lettes*, 30(1):4–5, 2004.
- [51] J E Sacco and J B SOKOLOFF. Free sliding in lattice with two incommensurate periodicities. *Physical Review B*, 18(12):6549–6559, Dec. 1978.
- [52] J E Sacco, J B SOKOLOFF, and A Widom. Dynamical friction in sliding condensed-matter system. *Physical Review B*, 20(12):5071–5083, Dec. 1979.
- [53] J E Sacco, A Widom, and J B SOKOLOFF. Commensurability in one-dimensional lattice at finite temperature. *Journal of Statistical Physics*, 21(5):497–516, Nov. 1979.

- [54] N. SAITÔ, N. Hirotsu, and A. Ichimura. The induction phenomenon and ergodicity in the anharmonic lattice vibration. *Journal of the physical society of Japan*, 39(6):1431–1438, Dec. 1975.
- [55] T. H. R. Skyrme. A non-linear theory of strong interactions. *Proceedings of the royal society of London series A - mathematical and Physical sciences*, 247(1249):260–278, 1958.
- [56] J B SOKOLOFF. Theory of dynamical friction between idealized sliding surfaces. *Surface Science*, 144(1):267–272, 1984.
- [57] J B SOKOLOFF. Effects of stick-slip motion on energy dissipation in small sliding solids. *Journal of Physics-Condensate matter*, 99(10):9991–9998, Nov. 1990.
- [58] J B SOKOLOFF. Theory of energy dissipation in sliding crystal surface. *Physical Review B*, 42(1):760–765, Jul. 1990.
- [59] J B SOKOLOFF. Possible nearly frictionless sliding for mesoscopic solids. *Physical Review Letters*, 71(21):3450–3453, Nov. 1993.
- [60] J B SOKOLOFF. Microscopic mechanisms for kinetic friction: Nearly frictionless sliding for small solids. *Physical Review B*, 52(10):7205–7214, Sep. 1995.
- [61] J B SOKOLOFF. Theory of the contribution to sliding friction from electronic excitations in microbalance experiment. *Physical Review B*, 52(7):5318–5322, Aug. 1995.
- [62] J B SOKOLOFF, J E Sacco, and J F Weisz. Undamped lattice vibrations in systems with two incommensurate periodicities. *Physical Review Letters*, 41(22):1561–1564, Nov. 1978.
- [63] J. B. Sokoloff, M. S. Tomassone, and A. Widom. Strongly temperature dependent sliding friction for a superconducting interface. *Physical Review Letters*, 84(3):515–517, Jan. 2000.

-
- [64] Coffey T and Krim J. Impact of substrate corrugation on the sliding friction levels of adsorbed films. *Physical Review Letters*, 95(7):076101, Aug 2005.
- [65] M. S. TOMASSONE, J B SOKOLOFF, A. WIDOM, and J KRIM. Dominance of phonon friction for a xenon film on silver (111) surface. *Physical Review Letters*, 79(24):4798–4801, Dec. 1997.
- [66] E. T. Watts, J Krim, and A widom. Experimental observation of interfacial slippage at the boundary of molecular thin film with gold substrate. *Phys. Rev. B*, 41(6):3466–3472, Feb. 1990.
- [67] H. YOSHIZAWA and J ISRAELACHVILI. J. fundamental mechanisms of interfacial friction. 2. stick - slip friction of spherical and chain molecules. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 97(17):11300–11313, Oct. 1993.