

Diffusion and Deposition Rates in a Colloidal Model for Epitaxial Growth

Diego Luis González
Universidad del Valle

Manuel A. Camargo
Universidad Antonio Nariño

Julián A. Sánchez M.
Universidad del Valle

Received: November 25, 2016

Accepted: December 22, 2016

Pag. 37-52

Abstract

We analyze the dynamical properties of a two-dimensional colloidal suspension model, whose particles are slowly deposited on a one-dimensional substrate due to the influence of an external field. Once the particles are deposited on the substrate they can laterally diffuse on it. Using an analytical model based on the Langevin and the Fokker-Plank equations, the dynamics of a particle in the suspension and on the substrate, are studied. In particular, we evaluate the average deposition rate on the substrate, $\bar{F}$, as well as the diffusion constant of the particles on the substrate D . The proposed analytical model gives results that agree well with those found using numerical simulations based on molecular dynamics. This simple model allows to explore the possibility to use colloids for the formation of structures through the epitaxial growth technique, which is relevant in several application fields.

Keywords: monolayer growth, stochastic models, molecular dynamics, colloidal suspensions.

Doi: <http://dx.doi.org/10.25100/rc.v21i1.6345>

Tasas de difusión y de deposición en un modelo de epitaxia coloidal

Resumen

Se estudian las propiedades dinámicas de un modelo de suspensión coloidal bidimensional cuyas partículas son depositadas lentamente sobre un sustrato unidimensional bajo la acción de un campo externo. Una vez que las partículas son depositadas en el sustrato pueden difundirse lateralmente sobre este último. Usando un modelo analítico basado en las ecuaciones de Langevin y de Fokker-Plank se estudia la dinámica de una partícula en la suspensión y sobre el sustrato. En particular, se calculan la tasa de deposición promedio sobre el sustrato, $\bar{F}$, así como también la constante de difusión de las partículas sobre el sustrato, D . Los resultados del modelo analítico propuesto presentan un buen acuerdo con los encontrados usando simulaciones numéricas basadas en dinámica molecular. Este modelo sencillo permite explorar la posibilidad de usar coloides para la formación de estructuras mediante la técnica de crecimiento epitaxial, la cual es relevante en distintos campos de aplicación.

Palabras clave: crecimiento de monocapas, modelos estocásticos, dinámica molecular, suspensiones coloidales.

1 Introducción

En la actualidad existe un gran interés en la formación de estructuras ordenadas a partir de las propiedades de auto-ensamble de nanopartículas diseñadas para tal fin. En ese sentido, en las últimas décadas se ha tomado ventaja del paradigma de “coloides como super-átomos”, según el cual los sistemas coloidales sirven como modelos fácilmente controlables para describir diversos fenómenos en materia condensada ^(1, 2). Por ejemplo, es bien conocido que las suspensiones de partículas coloidales estéricamente estabilizadas experimentan una transición de fase de primer orden desde un estado fluido a uno cristalino, y adicionalmente, muestran una transición vítrea a concentraciones más altas. Gracias a que tanto el alcance como la intensidad de las interacciones entre las partículas coloidales, y por lo tanto el comportamiento de fases, pueden ser ajustadas con relativa facilidad a través de múltiples factores físico-químicos, estos sistemas han permitido explorar una variedad de fenómenos incluyendo nucleación, cristalización, gelificación y vitrificación. Adicionalmente, dado el tamaño y las escalas temporales características de estos sistemas, las posiciones individuales de las partículas pueden rastrearse de manera precisa a través de métodos ópticos como la dispersión dinámica de luz (DSL) y la microscopia confocal de fluorescencia ^(3, 4).

Dadas sus características particulares, los sistemas coloidales también han sido utilizados en el estudio del crecimiento de capas sobre sustratos. De esta manera, se ha considerado el efecto que la presencia de un sustrato o la aplicación de un campo tienen sobre el proceso de cristalización; si, por ejemplo, la intensidad y la periodicidad de un campo externo se escogen de manera adecuada, entonces se puede conseguir un muy buen control sobre la estructura del cristal que se forma. Así mismo, el proceso de crecimiento de una monocapa coloidal debido a nucleación heterogénea sobre un sustrato sólido o debido a nucleación homogénea en un campo externo es de gran interés en la producción de cristales “a medida”, es decir, controlando la estructura de red, así como la orientación y talla de los cristales resultantes ⁽⁵⁻⁷⁾.

Recientemente, se ha tomado ventaja de la posibilidad de modular las interacciones entre partículas coloidales para observar directamente las etapas tempranas de la formación de una monocapa en un modelo coloidal de crecimiento epitaxial, en particular los procesos de nucleación y crecimiento de islas ^(8, 9). En dicho estudio, la observación y el rastreo de las partículas es llevado a cabo a través de técnicas de microscopia confocal, mientras que las interacciones entre las partículas y el sustrato se manipulan a través de la adición a la suspensión de polímeros pequeños, que dan lugar a una interacción de agotamiento (*depletion potential*) entre los coloides. Dependiendo de la intensidad de esta última, se pueden modular los tiempos característicos de los procesos microscópicos presentes.

De igual manera, este tipo de sistemas se puede emplear para estudiar la dinámica de procesos de relajación en sustratos deformados (*strained layers*)^(4,10) y gracias a los avances en la síntesis de coloides con formas e interacciones anisotrópicas, se espera que nuevas fronteras puedan alcanzarse en relación a la epitaxia molecular. En este ámbito, se puede considerar que el método más conveniente para estudiar los efectos inducidos por el sustrato en la formación de monocapas coloidales, es crear el sustrato mediante el empleo de pinzas ópticas, las cuales consisten en campos de luz extendidos creados convenientemente, por ejemplo, a través de la interferencia de haces láser. Esto permite la variación in situ de la constante de red del sustrato relativa a la talla del coloide y de la intensidad de la interacción sustrato-coloide; dependiendo del número de ángulos relativos entre los haces láser empleados, se pueden obtener sustratos que corresponden a todo el conjunto de redes de Bravais en 2D e incluso se pueden lograr sustrato cuasicristalinos^(10, 11).

Las propiedades estructurales de las capas en formación dependen en gran medida del coeficiente de difusión lateral D de las partículas coloidales sobre el sustrato y de la tasa de deposición F , es decir, del número de partículas que alcanzan el sustrato por unidad de tiempo y de área. En el crecimiento epitaxial convencional, es decir, en el cual se depositan átomos o moléculas, el proceso se lleva a cabo de tal forma que $D/F \gg 1$. Esta condición garantiza que las partículas depositadas tienen suficiente tiempo para difundirse sobre el sustrato entre dos deposiciones consecutivas permitiendo que las partículas interactúen entre sí y formen estructuras con posiciones correlacionadas⁽¹²⁻¹⁴⁾. Dada la importancia de dichos parámetros en el proceso, este trabajo tiene como objetivo caracterizar la formación de estructuras unidimensionales de manera controlada usando partículas coloidales. Con tal fin se determinaron las tasas de difusión D y de deposición F en un modelo de suspensión coloidal bidimensional mediante el empleo de un modelo analítico basado en la ecuación de Fokker-Planck y el desarrollo de simulaciones de dinámica molecular (DM). El sistema planteado está motivado por el interés en el crecimiento controlado de estructuras unidimensionales que ha sido objeto de numerosos estudios recientes tanto desde la perspectiva teórica como experimental⁽¹⁵⁻²⁸⁾.

2 Descripción del sistema y simulaciones DM

El sistema modelo se muestra de manera esquemática en la Fig. 1 y consiste en una suspensión coloidal bidimensional ubicada en el semiplano $z > 0$ en contacto con un sustrato homogéneo unidimensional que se extiende a lo largo del eje x (i.e. $z = 0$). El sustrato y la suspensión están formados por partículas coloidales esféricas de diámetro σ y masa m . Sobre el sustrato, cuyas partículas se consideran inmóviles, se encuentra una suspensión diluida de partículas coloidales caracterizada por una temperatura T y una concentración de partículas ρ . Se supone que las partículas interactúan entre sí mediante un potencial de pares radial similar al modelo de Asakura-Oosawa para el potencial de agotamiento⁽²⁹⁾, dado genéricamente por

$$V_{ao}(r) = \begin{cases} \infty & r/\sigma < 1 \\ -U_0\Omega(r, \sigma, \xi) & 1 < r/\sigma < 1+\xi \\ 0 & 1+\xi < r/\sigma, \end{cases} \quad (1)$$

en donde r es la distancia entre las dos partículas, Ω representa un factor geométrico (ver Apéndice) y los parámetros ξ y U_0 miden el alcance y la intensidad de la contribución atractiva del potencial entre partículas, respectivamente. Para facilitar las simulaciones de dinámica molecular, se empleó una aproximación en la cual tanto el potencial de pares $V(r)$ como la fuerza correspondiente $F(r)$ son continuas, como se muestra en el panel izquierdo de la Fig. 2 para $\xi = 0,1\sigma$, $\beta U_0 = U_0/(k_B T) = 1$ y $\sigma = 1$.

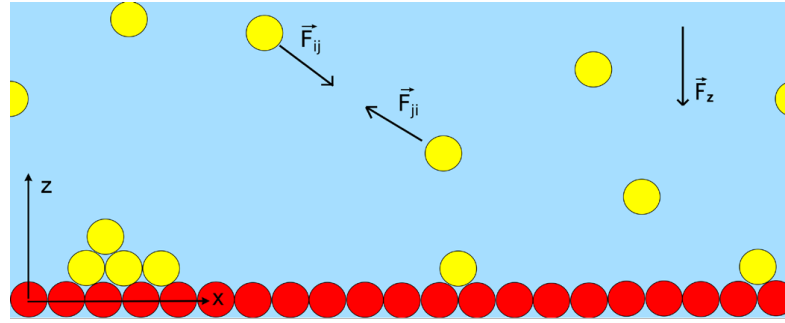


Figura 1. Representación esquemática el sistema estudiado. Las partículas rojas representan el sustrato, el cual se considera inmóvil, mientras que las amarillas las partículas móviles. Las partículas interactúan entre sí por medio de un potencial de pares ($F_{ij} = -\partial_r V_{ij}$) y sobre ellas actúa un campo externo uniforme en dirección $-\hat{k}$.

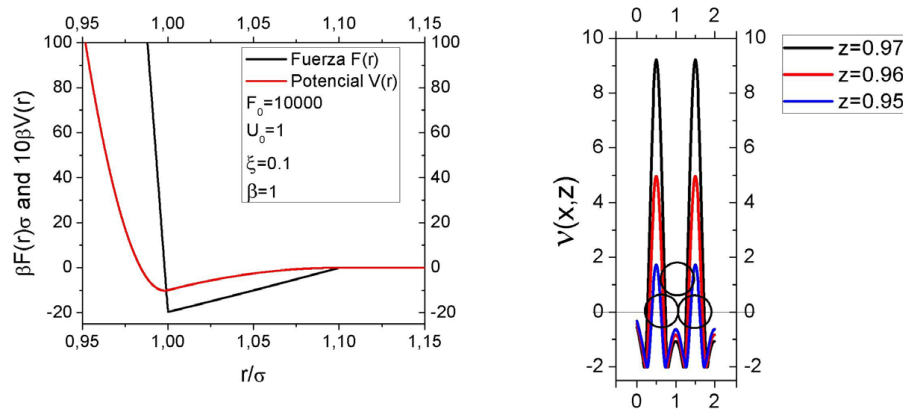


Figura 2. Izq.: Fuerza de interacción $F(r)$ entre pares de partículas y su potencial asociado $V(r)$. Der.: Potencial de interacción entre una partícula y el sustrato. Es importante recalcar que $V(x, z)$ cambia rápidamente con respecto a la variable z .

Las partículas suspendidas son lentamente depositadas sobre el sustrato por la acción adicional de un campo externo constante $\vec{F}_z = F_z \hat{k}$. Una vez depositadas, las partículas se difunden sobre el sustrato, escapan del mismo (reevaporación) o forman agregados (islas) con partículas previamente depositadas. Para mantener la concentración de partículas en la suspensión aproximadamente constante, las

partículas depositadas son reemplazadas por otras que ingresan (previamente termalizadas) por la parte superior de la caja de simulación, la cual tiene dimensiones $L_x = 120\sigma$ y $L_z = 50\sigma$ con condiciones de frontera periódicas en dirección x mientras que en $z = L_z$ se supone una pared perfectamente reflexiva, ver Figura (1). Finalmente, el solvente se considera implícitamente, de tal manera que su efecto sobre la evolución temporal de las partículas se considera a través de la dinámica de Langevin.

De esta forma, la ecuación de movimiento de cada partícula de la suspensión se expresa como ⁽³⁰⁾

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\zeta_0 \frac{d\vec{r}}{dt} - \mathbf{g} \vec{\eta}(t) + \vec{F}_T(t), \quad (2)$$

en donde se ha definido $\vec{F}_T(t)$ como la fuerza total de interacción sobre la partícula debida al campo externo y a las otras partículas coloidales. Como es usual, la variable estocástica $\vec{\eta}(t)$ satisface

$$\langle \vec{\eta}(t) \rangle_\eta = 0 \quad \text{y} \quad \langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle_\eta = \delta_{ij} \delta(t-t'), \quad (3)$$

donde $\langle \cdot \rangle_\eta$ indica el promedio sobre las realizaciones y la intensidad de la fuerza aleatoria $\mathbf{g}$ es escogida apropiadamente para cumplir el teorema de fluctuación-disipación, como se muestra más adelante. De esta forma, la interacción de las partículas con el solvente está modelada por la fuerza aleatoria $\mathbf{g} \vec{\eta}$ y la fuerza de fricción $-\zeta_0 \vec{v}$. Las simulaciones de dinámica molecular fueron llevadas a cabo mediante el algoritmo de velocidad de Verlet ⁽³¹⁾ tomando $\sigma = 1$, $m = 1$, $\zeta_0 = 1$ y $k_B T = 1$.

3 Modelo analítico

Con el fin de comparar los resultados de las simulaciones con un modelo teórico, se propone considerar la dinámica de una partícula en dos situaciones diferentes. En primer lugar, para determinar la tasa de deposición F se considera una partícula en la suspensión, mientras que para analizar la tasa de difusión lateral D se estudia a la partícula sobre un modelo simplificado del sustrato.

3.1 Tasa de deposición

Es de esperar que la tasa de deposición aumente con el número de partículas N presentes en la suspensión. Puesto que se busca que que $D/F \gg 1$, en el modelo propuesto se consideran únicamente valores de N para los cuales la concentración de partículas en la suspensión sea baja, esto es $\rho = N/(L_x L_z) \ll 1$. Dada esta condición, se pueden ignorar en primera aproximación las interacciones de pares entre las partículas suspendidas. En este régimen, la solución de la Ec. (2) puede obtenerse mediante métodos estándar ⁽³⁰⁾:

$$\vec{v}(t) = \left[\vec{v}(0) + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{t'/\tau} \left(\vec{F}_T(t') - \mathbf{g} \vec{\eta}(t') \right) \right] e^{-t/\tau}, \quad (4)$$

con $\tau = m/\zeta_0$. Tomando el promedio sobre las realizaciones se encuentra:

$$\langle \vec{v}(t) \rangle_\eta = \vec{v}(0) e^{-t/\tau} + \frac{e^{-t/\tau}}{m} \int_0^t dt' e^{t'/\tau} \langle \vec{F}_T(t') \rangle_\eta, \quad (5)$$

en donde se ha usado la Ec. (3). En general, no es posible obtener $\langle \vec{v}(t) \rangle_\eta$ de forma analítica para fuerzas arbitrarias. $\vec{F}_T(t)$ Sin embargo, cuando la partícula está moviéndose lejos del sustrato, esto es $z > (1 + \zeta) \sigma$, se tiene que $\vec{F}_T(t) = \vec{F}_z$ y la solución se reduce a:

$$\langle \vec{v}(t) \rangle_\eta = \vec{v}(0) e^{-t/\tau} + (1 - e^{-t/\tau}) \frac{\vec{F}_z}{\zeta_0}. \quad (6)$$

De esta forma, para tiempos grandes $t/\tau \gg 1$ se tiene que $\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{F}_z / \zeta_0$. La correlación de velocidades a tiempos distintos puede usarse para determinar el valor de la intensidad de la fuerza aleatoria g . Sean t_1 y t_2 dos instantes de tiempo tales que $t_2 > t_1$. Para el caso particular de $F_z = 0$, la correlación $\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle_\eta$ toma la forma:

$$\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle_\eta = \left(v(0)^2 - \frac{g^2 \tau}{m^2} \right) e^{-\frac{(t_2+t_1)}{\tau}} + \frac{g^2 \tau}{m^2} e^{-\frac{(t_2+t_1)}{\tau}}, \quad (7)$$

tomando el promedio térmico $\langle \cdot \rangle_T$ y teniendo en cuenta que $\langle \vec{v}(t_1) \cdot \vec{v}(t_2) \rangle_{\eta,T}$ solo debe depender de la diferencia $t_2 - t_1$ se encuentra:

$$\left\langle v(0)^2 - \frac{g^2 \tau}{m^2} \right\rangle_{\eta,T} = 0. \quad (8)$$

Finalmente, como $\langle v(0)^2 \rangle_{\eta,T} = \frac{2}{m} k_B T$ se tiene que $g \sqrt{2\zeta_0 k_B T}$ satisfaciendo de esta forma el teorema de fluctuación disipación⁽³⁰⁾. Note que se ha tenido en cuenta que el promedio térmico de la energía cinética para una partícula en equilibrio en la suspensión es simplemente $k_B T$.

La posición de la partícula para el caso que $\vec{F}(t) = \vec{F}_z$ se puede obtener integrando la Ec. (4) con respecto al tiempo. Realizando esta integral y posteriormente tomando el promedio sobre $\eta(t)$ se obtiene que

$$\langle \vec{r}(t) \rangle_\eta = \vec{r}(0) + \left(\vec{v}(0) - \frac{\vec{F}_z}{\zeta_0} \right) (1 - e^{-t/\tau}) \tau + \frac{\vec{F}_z}{\zeta_0}. \quad (9)$$

El promedio térmico de la expresión anterior da como resultado:

$$\langle \vec{r}(t) \rangle_{\eta,T} = \vec{r}(0) + \frac{\vec{F}_z t}{\zeta_0} - \frac{\vec{F}_z \tau}{\zeta_0} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (10)$$

en donde se ha tomado en cuenta que $\langle \vec{v}(0) \rangle_T = 0$ y $\langle \vec{r}(0) \rangle_T = \vec{r}(0)$.

Por otro lado, el comportamiento para tiempos grandes ($t \gg \tau$) del desplazamiento cuadrático medio de las partículas de la suspensión en las direcciones x y z está dado por:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle [x(t) - x(0)]^2 \right\rangle_{\eta, T} = 2D_0 t \quad (11)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle [z(t) - z(0)]^2 \right\rangle_{\eta, T} = 2D_0 t + \left(\frac{F_z}{\zeta_0} \right)^2 t^2, \quad (12)$$

con $D_0 = k_B T / \zeta_0$ la constante de difusión de una partícula en la suspensión. Con valores de los parámetros reportados en la sección anterior se tiene $D_0 = 1$. Es claro que en ausencia de campo externo los movimientos en direcciones x y z son equivalentes como es de esperar. En general, la constante de difusión puede determinarse a partir de los resultados numéricos para el desplazamiento cuadrático medio. Nótese que en la suspensión las ecuaciones de movimiento para la partícula en las direcciones x y z están desacopladas lo que facilita la solución analítica del problema.

El tiempo promedio t_d que tarda una partícula en llegar al sustrato desde una altura z_0 está dada por la solución de la Ecuación (10) con $z(0) = z_0$ y $z(t_d) \rightarrow 0$. Note que esta ecuación no es válida una vez la partícula alcanza el rango de interacción con el sustrato en $z = (1 + \zeta) \sigma$. Sin embargo, la distancia recorrida mientras la partícula interactúa con el sustrato es mucho menor que L_z y por lo tanto puede despreciarse en el cálculo de t_d . Como es de esperarse, si el tiempo de caída es mucho mayor que el tiempo que tarda la partícula en llegar al estado estacionario τ se encuentra que $t_d \approx z_0 \zeta_0 / F_z$. La tasa de deposición $\mathcal{F}$ se define como el número de partículas depositadas sobre el sustrato por unidad de longitud y tiempo. Como el reservorio de partículas se encarga de mantener la suspensión con un número de partículas constante, entonces, el flujo neto de partículas en la suspensión es aproximadamente cero. De esta forma es razonable suponer que la densidad de partículas en la suspensión es homogénea, esto es, $\rho = N / (L_x L_z)$ y por lo tanto, el número de partículas que se depositan en el sustrato en un intervalo de tiempo t está dado por $n \approx v_z t L_x \rho$ con $v_z = F_z / \zeta_0$. La tasa de deposición promedio en el intervalo de tiempo t está dada entonces por:

$$\mathcal{F} \approx \frac{n}{L_x t} = \frac{F_z \rho}{\zeta_0}. \quad (13)$$

Es importante notar que la Eq. (13) supone que hay un flujo estacionario y homogéneo a lo largo de la suspensión, el cual se dirige hacia el sustrato debido a la acción del campo F_z . Esta aproximación es válida siempre y cuando $F_z \gg g^2 / (L_z \zeta_0)$. Entonces, es de esperar que la Ecuación (13) falle para valores pequeños de F_z .

Una forma más general de encontrar $\mathcal{F}$ se muestra a continuación. Consideremos la ecuación de Langevin de una partícula de la suspensión en el límite sobreamortiguado, la cual está dada por

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{\zeta_0} \left(-g\vec{\eta}(t) + \vec{F}_T(t) \right). \quad (14)$$

La ecuación de Fokker-Planck (FP) asociada a la componente z de la Ecuación (14) es ⁽³⁰⁾:

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_0} \frac{\partial}{\partial z} \left(F_z P(z, t) + \frac{g^2}{2\zeta_0} \frac{\partial P(z, t)}{\partial z} \right), \quad (15)$$

donde $P(z, t)$ es la densidad de probabilidad para la componente z de la posición. Puesto que se considera que una vez las partículas llegan al sustrato son retenidas por este último, es decir, se ignora el proceso de reevaporación, entonces $P(0, t) = 0$. La solución estacionaria ($\partial P(z, t)/\partial t = 0$) de la Ecuación (15) puede obtenerse fácilmente usando métodos estándar como el de factor de integración. De forma explícita se tiene:

$$\begin{aligned} P(z, t) &= e^{\frac{-2\zeta_0 F_z z}{g^2}} \left[\frac{2\zeta_0^2 P_f}{g^2} \int_0^z dx e^{\frac{2\zeta_0 F_z x}{g^2}} \right] \\ &= \frac{\zeta_0 P_f}{F_z} \left(1 - e^{\frac{-2\zeta_0 F_z z}{g^2}} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

con P_f el flujo de probabilidad que se determina por medio de la condición de normalización. Es importante recalcar que la solución estacionaria existe siempre y cuando haya un flujo constante y homogéneo. De esta forma se encuentra:

$$P_f = \frac{2F_z^2}{g^2 \left(e^{\frac{2\zeta_0 F_z L_z}{g^2}} - 1 \right) + 2\zeta_0 F_z L_z}. \quad (17)$$

Finalmente es necesario recordar que P_f es la corriente de probabilidad para una sola partícula y por lo tanto la tasa de deposición resultante es:

$$\mathcal{F} = \frac{NP_f}{L_x} = \frac{2\rho F_z^2}{\frac{g^2}{L_z} \left(e^{\frac{2\zeta_0 F_z L_z}{g^2}} - 1 \right) + 2\zeta_0 F_z}, \quad (18)$$

la cual se reduce a la Ecuación (13) para $F_z L_z \ll k_B T$, es decir, cuando la energía cinética promedio de una partícula es mucho mayor que el trabajo que F_z realiza sobre ella. De hecho, si $F_z L_z \ll k_B T$ entonces $P(z, t) \approx \frac{\zeta_0 P_f z}{k_B T}$, es decir, la probabilidad de encontrar una partícula a una altura z del sustrato crece linealmente. Por su parte, en el límite opuesto $P(z, t) \approx \frac{\zeta_0 P_f}{F_z}$ es uniforme para $z \gg k_B T/F_z$ y $P(z, t)$ solo se comporta linealmente en las vecindades del sustrato en

donde $z \ll k_B T / F_z \ll L_z$. Puesto que la Ecuación (13) supone una densidad uniforme, para un L_z dado solo funcionará apropiadamente si $F_z \gg k_B T / L_z$ que es aproximadamente 0.02 para los parámetros usados. Además, para un valor dado de L_z , si $F_z \rightarrow 0$ de acuerdo a la Ec. (18) la tasa de deposición tiende a $F = g^2 \rho / (\zeta_0^2 L_z)$ mientras que la Ecuación (13) predice flujo nulo. Como es de esperar, la Ecuación (18) muestra que en ausencia de fuerza externa la rata de deposición F depende exclusivamente de las fluctuaciones térmicas.

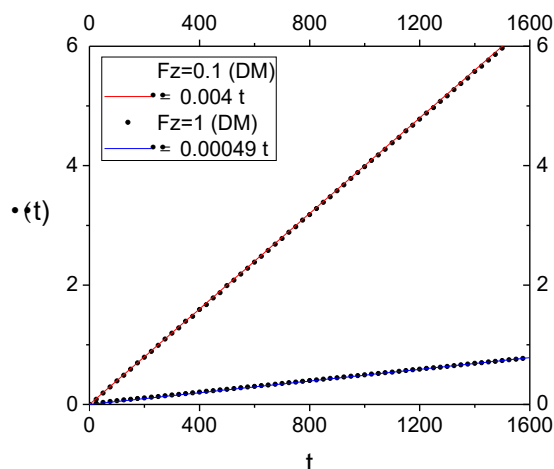


Figura 3. Densidad de partículas sobre el sustrato como función del tiempo para dos valores diferentes de F_z . Los puntos corresponden a simulaciones de dinámica molecular mientras que las líneas continuas a funciones de la forma $\rho(t) = F t$. Los resultados mostrados corresponden a $L_x = 120 \sigma$ y $L_z = 50 \sigma$. Note que para facilitar el cálculo de F se ha ignorado la interacción de pares entre las partículas permitiendo el solapamiento de estas sobre el sustrato dando como resultado densidades mayores a la unidad.

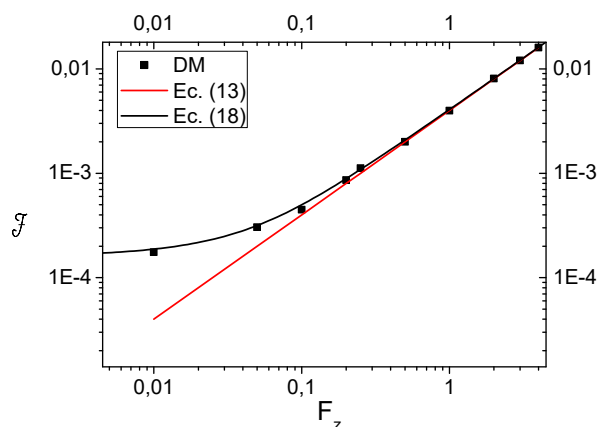


Figura 4. Tasa de deposición F como función de F_z . Los puntos representan los resultados obtenidos usando dinámica molecular mientras que las líneas continuas roja y negra representan las Ecs. (13) y (18), respectivamente. Los resultados mostrados corresponden a una densidad $\rho = 4 \times 10^{-3}$ con $L_x = 120 \sigma$ y $L_z = 50 \sigma$.

En la Figura 3 se muestra el comportamiento de la densidad de partículas sobre el sustrato, $\rho(t)$, como función del tiempo t . La pendiente de esta curva es la tasa de deposición F , la cual puede determinarse fácilmente por medio de una linealización de los datos obtenidos por medio de simulaciones de DM. La Figura 4 muestra una comparación entre los resultados numéricos obtenidos por medio de dinámica molecular (DM) y los dados por las Ecuaciones (13) y (18). Los puntos representan los resultados numéricos mientras que las líneas continuas los analíticos. El modelo analítico arroja excelentes resultados comparados con los datos DM para valores grandes de F_z ; sin embargo, la Ecuación (13) falla en predecir el flujo para valores pequeños de F_z .

3.2 Difusión sobre el sustrato

El segundo objetivo de interés es estimar la tasa de difusión lateral D de una sola partícula previamente depositada sobre el sustrato. Para esto es necesario resolver la Ecuación (2) para una partícula sometida al campo externo F_z y al potencial determinado por la interacción de pares entre las partículas que conforman el sustrato y la partícula depositada (ver Ecuación (1)). Este potencial está dado por:

$$\mathcal{V}(x, z) = \sum_i V(r_i) \quad \text{con} \quad r_i = \sqrt{(x - x_i)^2 + z^2}, \quad (19)$$

en donde $(x_i, 0)$ son las coordenadas de la i -ésima partícula del sustrato, mientras que (x, z) son las coordenadas de la partícula móvil. Como es de natural $\mathcal{V}(x, z)$ es un potencial periódico en dirección x con periodo σ el cual además cambia rápidamente con la coordenada z , como se muestra en el panel derecho de la Figura 2.

En general, las partículas que se mueven sobre el sustrato pueden escapar de nuevo a la suspensión especialmente para valores pequeños de F_z . Con el fin de definir de forma apropiada el coeficiente de difusión lateral “sobre el sustrato”, D , vamos a restringir de forma artificial el movimiento del centro de la partícula en el intervalo $z \in [0, \sigma]$. Por esta razón, en la simulación numérica se impone una condición de frontera reflectiva en la posición $z = 3\sigma/2$ mientras que para el cálculo analítico se procede como se muestra a continuación.

Como se mostró en la sección anterior, en el límite sobrearmortiguado el tiempo típico de deposición es mucho mayor que el tiempo de amortiguamiento τ . De esta forma es razonable utilizar esta aproximación para estudiar la dinámica de las partículas depositadas sobre el sustrato. En este régimen la Ecuación 2 es equivalente a:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\zeta_0} \left(-g\eta_x(t) - \frac{\partial \mathcal{V}(x, z)}{\partial x} \right) \quad (20)$$

y

$$\frac{\partial P(x, z^*, t)}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial x} + \frac{g^2}{2\zeta_0} \frac{\partial}{\partial x} \right) P(x, z^*, t). \quad (21)$$

Debido a la interacción con el sustrato las ecuaciones de movimiento para las coordenadas x y z están acopladas lo que dificulta el cálculo analítico de la constante de difusión sobre el sustrato. Sin embargo, es posible estimar el valor de D como se muestra a continuación. Suponiendo que la partícula se mueve sobre el sustrato a una altura constante $z = z^*$ entonces la ecuación de FP asociada está dada por⁽³⁰⁾:

$$\frac{\partial P(x, z^*, t)}{\partial t} = \frac{1}{\zeta_0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial x} + \frac{g^2}{2\zeta_0} \frac{\partial}{\partial x} \right) P(x, z^*, t). \quad (22)$$

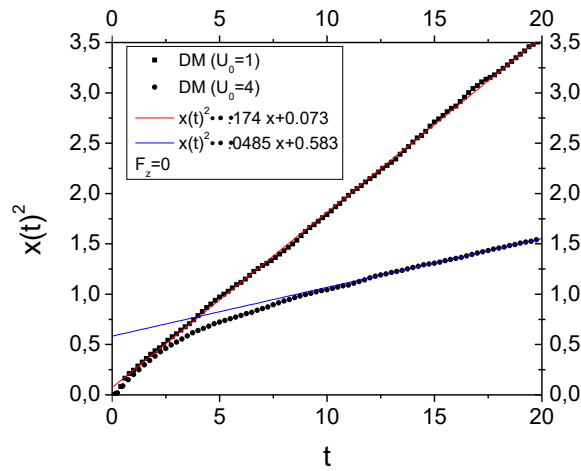


Figura 5. Desplazamiento cuadrático medio en dirección x . La pendiente de esta curva en el límite de tiempos grandes es dos veces el coeficiente de difusión sobre el sustrato.

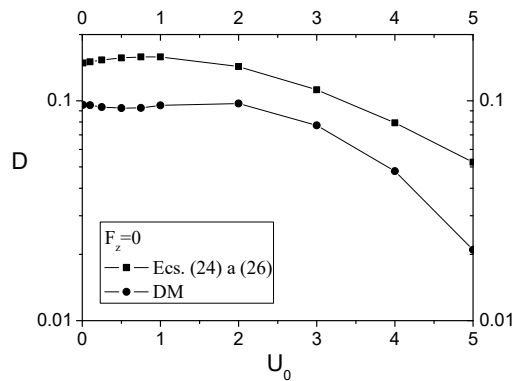


Figura 6. Coeficiente de difusión sobre el sustrato D como función de la intensidad U_0 de la contribución atractiva al potencial de pares. En este caso se tomó $L_x = 120 \sigma$.

Dado que el potencial generado por el sustrato es periódico, entonces, la solución $P(x, z^*, t)$ será también periódica, es decir, $P(x, z^*, t) = P(x + \sigma, z^*, t)$. La solución estacionaria de la Ecuación (22) puede obtenerse de manera similar a la mencionada en la sección anterior:

$$P(x, z^*, t) = e^{\frac{-2\zeta_0 \mathcal{V}(x, z^*)}{g^2}} \left[\frac{2\zeta_0^2 P_c}{g^2} \int_0^x dx' e^{\frac{2\zeta_0 \mathcal{V}(x', z^*)}{g^2}} + P_n \right]. \quad (23)$$

en donde P_c y P_n son la corriente de probabilidad y la constante de normalización, respectivamente. Bajo estas condiciones, el coeficiente de difusión para un valor de z^* dado, $D(z^*)$, se puede expresar como ^(30, 32):

$$D(z^*) = D_0 \sigma^2 I_2^{-1}(z^*) \quad (24)$$

con

$$I_2(z^*) = \int_0^\sigma dx e^{\frac{\mathcal{V}(x, z^*)}{k B^T}} \int_0^x dx e^{-\frac{\mathcal{V}(x, z^*)}{k B^T}}. \quad (25)$$

Por otro lado, con el fin de realizar un avance en el cálculo analítico del coeficiente de difusión se supone que la posición de la partícula que se difunden sobre el sustrato está uniformemente distribuida a lo largo del intervalo $z \in [z_0, 1]$ con $z_0 = 0.85$. Valores mucho menores a la posición de equilibrio $z_e = \sqrt{3}/2$ no son consideradas debido al carácter impenetrable de las partículas del sustrato. Finalmente, el coeficiente de difusión puede estimarse promediando sobre la coordenada z , esto es:

$$D \approx \frac{1}{\sigma - z_0} \int_{z_0}^\sigma dz^* D(z^*) \quad (26)$$

La Figura 5 muestra el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio en dirección x . De acuerdo con la Ec. (11), el coeficiente de difusión es la mitad de la pendiente de dicho desplazamiento en el límite de tiempos grandes. De esta forma, los coeficientes de difusión se pueden obtener por medio de ajustes lineales. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos para D por medio de la Ecuación (26) y los encontrados en simulaciones DM a partir de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio con $F_z = 0$. Se puede observar una reducción de uno a dos órdenes de magnitud en el coeficiente de difusión con respecto a D_0 a medida que la intensidad de la contribución atractiva U_0 del potencial entre partículas es incrementada. Es importante notar que incluso para valores pequeños de U_0 el coeficiente de difusión lateral se ve reducido drásticamente con respecto a D_0 debido a que en este régimen la fuerza aplicada por el sustrato no se desvanece, sino que permanece su parte repulsiva. También se estudió el efecto del campo F_z sobre el coeficiente de difusión tomando $U_0 = 1$ (datos no mostrados). Tanto los resultados de las simulaciones como los analíticos muestran una dependencia débil al menos para los valores de F_z considerados, con $D = 0.096$ para $F_z = 0.0$ y $D = 0.0688$ para $F_z = 5$.

4 Conclusiones

Mediante el modelo analítico planteado, es posible determinar de forma exacta la tasa de deposición de partículas en el sustrato para el caso en el que la probabilidad de escape de las partículas del sustrato es baja (ver Ecuación (18)). No obstante, las aproximaciones empleadas, el resultado del modelo dado por la Ecuación (26) permite estimar el orden de magnitud del coeficiente de difusión sobre el sustrato, así como también su comportamiento como función de la intensidad de las interacciones, esto es de U_0 y de F_z . Vale la pena mencionar que la tasa de deposición ha sido calculada en el límite de baja densidad de coloides en la suspensión, es decir, en el límite en que la distancia promedio entre las partículas, ℓ_p , es mucho mayor que el rango de interacción entre ellas: $\ell_p \sim (L_x L_z/N)^{1/2} \gg (1 + \xi)\sigma$. Este límite es más que una simplificación matemática, pues es una de las condiciones necesarias para garantizar que no haya formación de agrupaciones de partículas en la suspensión de tal forma que solo se depositen partículas individuales en el sustrato.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir claramente que con el modelo de interacción coloidal presentado en este trabajo es extremadamente complicado obtener cocientes D/F del orden de magnitud de los encontrados en el crecimiento epitaxial convencional. Para maximizar este cociente en el presente modelo es necesario tomar U_0 cercano a la unidad para tener un coeficiente de difusión del orden de $D \sim 0.1$ y que al mismo tiempo exista una interacción atractiva entre las partículas depositadas y el sustrato. Por su parte, con el fin de minimizar la tasa de deposición lo ideal es tomar campos nulos, $F_z = 0$, para obtener $F \sim 0.0001$. De esta forma, para los parámetros usados en este trabajo $D/F \sim 10^3$. En este régimen, las partículas no tienen suficiente tiempo para difundirse entre deposiciones consecutivas y las islas se forman básicamente por medio de deposiciones totalmente aleatorias. Dado que la tasa de deposición es proporcional a la concentración de partículas en la suspensión, la forma más sencilla de incrementar el valor del cociente emplear el sistema más diluido posible. En este trabajo se ha usado $\rho = 4 \times 10^{-3}$, por lo que se recomienda explorar densidades dos órdenes de magnitud menor para garantizar la formación de islas con posiciones correlacionadas.

Apéndice: Modelo continuo de $V_{ao}(r)$

El potencial de Asakura-Oosawa (AO) representa el potencial de interacción efectivo entre dos partículas coloidales de diámetro σ inmersos en una suspensión de polímeros de diámetro de giro $\sigma_p < \sigma$. Los coloides se representan como esferas duras y los polímeros como esferas blandas ideales que no pueden penetrar a los coloides. Los polímeros dan lugar a una interacción de agotamiento (*depletion interaction*) de origen entrópico: mientras que la concentración ρ_c de los polímeros determina la intensidad de la interacción, la razón de talla $\xi = \sigma_p/\sigma < 1$ actúa como un parámetro de control de su alcance ⁽²⁹⁾.

La discontinuidad del potencial AO (Ec. (1)) lo hace inadecuado para ser empleado en simulaciones DM y entonces es necesario plantear un modelo aproximado que sea continuo tanto en el potencial como en la fuerza. A continuación, se muestra la aproximación seguida en este trabajo. Definiendo la función

$$A(r) = 1 - \frac{3(r/\sigma)}{2(1+\xi)} + \frac{(r/\sigma)^3}{2(1+\xi)^3}, \quad (27)$$

la cual es proporcional al factor geométrico Ω de la Ec. 1), entonces la fuerza dada por

$$F(r) = U_0 \begin{cases} \frac{B(\sigma)}{A(\sigma)} \left(\frac{r}{\sigma} \right) + \frac{F_0}{\beta U_0} (\sigma - r) & r/\sigma < 1 \\ \frac{B(r)}{A(\sigma)} & 1 < r/\sigma < 1 + \xi \\ 0 & 1 + \xi < r/\sigma, \end{cases} \quad (28)$$

con $B(r) = A'(r)$ resulta continua para todo r y su integración da lugar a un potencial de pares $V(r)$ continuo que preserva las características generales del modelo AO, es decir, $V(r \rightarrow \sigma) = V_{ao}(r \rightarrow \sigma) = -U_0$ y $V(r) = V_{ao}(r) = 0$ para $r > (1+\xi)\sigma$. El parámetro F_0 caracteriza la fuerza repulsiva, de tal manera que si $F_0 \rightarrow \infty$ entonces $V(r)$ para $r < \sigma$. En el potencial representado en la Figura 2 se empleó $F_0 = 10^4$, $U_0 = 1$, $\xi = 0,1\sigma$ y $\sigma = 1$.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por Colciencias (Proyecto No 123365842816, Contrato FP44842-014-2015) con apoyo adicional de la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Valle (Proyecto C.I. 1072) y de la Vicerrectoría de Ciencia, Tecnología e Innovación (VCTI) de la Universidad Antonio Nariño.

Referencias bibliográficas

1. Pusey PN. Colloidal suspensions. En Hansen JP, Levesque D, Zinn-Justin J. (Ed.) Liquids, Freezing and Glass Transition. Les Houches Summer School Session. Elsevier Science Publisher; 1991.
2. Poon W. Physics. Colloids as big atoms. Science. 2004; 304: (5672):830.
3. Lu PJ, Weitz DA. Colloidal particles: crystals, glasses, and gels. Annu Rev Condens Matter Phys. 2013; 4: 217-233.
4. Savage JR, Hopp SF, Ganapathy R, Gerbode SJ, Heuer A, Cohen I. Entropy-driven crystal formation on highly strained substrates. Proc Natl Acad Sci; 110(23): 9301.
5. van Blaaderen A, Ruel R, Wiltzius P. Template directed colloidal crystallization. Nature. 1997; 385: 321-324.
6. Heni M, Löwen H. Surface freezing on patterned substrates. Phys Rev Lett. 2000; 85(17):3668.

7. Gasser U. Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions. *J Phys Condens Matter*. 2009; 21(20): 203101.
8. Ganapathy R, Buckley MR, Gerbode SJ, Cohen I. Direct measurements of island growth and step-edge barriers in colloidal epitaxy. *Science*. 2010; 327(5964):445.
9. Einstein TL, Stasevich TJ. Materials Science. Epitaxial growth writ large. *Science*. 2010; 327(5964):423.
10. Deb D, von Grünberg HH. Colloidal model system for island formation. *J Phys Condens Matter*. 2009; 21(24): 245102.
11. Dias SC, Araújo NAM, Telo da Gama MM. Non-equilibrium adsorption of $2A_nB$ patchy colloids on substrates. *Soft Matter*. 2013; 9(23):5616-5623.
12. Krug J, Politi P, Michely T. Island nucleation in the presence of step-edge barriers: Theory and applications. *Phys Rev B*. 2000; B61:14037.
13. Blackman J A, Mulheran P.A. Scaling behavior in submonolayer film growth: A one-dimensional model. *Phys Rev B*. 1996; B54:11681.
14. González DL. Island nucleation inside a one-dimensional gap with hindered aggregation. *J Phys A Math Theor*. 2017; 50(3):035001.
15. González DL, Pimpinelli A, Einstein TL. Fragmentation approach to the point-island model with hindered aggregation: Accessing the barrier energy. *Phys Rev E*. 2017; E96: 012804.
16. González DL. Modelo unidimensional de islas puntuales con agregación obstaculizada: un enfoque cinético. *Rev Ciencias*. 2014; 18(2):81-93.
17. González DL, Pimpinelli A, Einstein TL. Spacing distribution functions for the one-dimensional point-island model with irreversible attachment. *Phys Rev E*. 2011; E84:011601.
18. O'Neill KP, Grinfeld M, Lamb W, Mulheran PA. Gap-size and capture-zone distributions in one-dimensional point-island nucleation and growth simulations: Asymptotics and models. *Phys Rev E*. 2012; E85:021601.
19. Amar JG, Popescu MN. Asymptotic capture number and island size distributions for one-dimensional irreversible submonolayer growth. *Phys Rev B*. 2004; B69:033401.
20. Shi F, Shim Y, Amar JG. Capture-zone areas in submonolayer nucleation: Effects of dimensionality and short-range interactions. *Phys Rev E*. 2009; E79, 011602.
21. Amar JG, Popescu MN, Family F. Self-consistent rate-equation approach to irreversible submonolayer growth in one dimension. *Surf Sci*. 2001; 491:239-254.
22. Mulheran PA, O'Neill KP, Grinfeld M, Lamb W. Distributional fixed-point equations for island nucleation in one dimension: A retrospective approach for capture-zone scaling. *Phys Rev E*. 2012; E86:051606.

23. Grinfeld M, Lamb W, O' Neill KP, Mulheran PA. Capture-zone distribution in one-dimensional sub-monolayer film growth: a fragmentation theory approach. *J Phys A Math Theor.* 2012; 45 015002.
24. Lee J-S, Sugou S, Masumoto Y. *J Cryst Growth.* 1999; 205(4):467-473.
25. Lee J-S, Sugisaki M, Ren H-W, Sugou S, Masumoto Y. Alineamiento lateral unidimensional espontáneo de puntos cuánticos InGaAs multiestabulados en GaAs (norte11) sustratos B. *Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures.* 2000; E7(3-4) 303-307.
26. Gambardella P, Brune H, Kern K, Marchenko V.I. Equilibrium island-size distribution in one dimension. *Phys Rev B.* 2006; B73:245425.
27. Tokar VI, Dreyssé H. Influence of relaxation on the size distribution of monatomic Ag chains on the steps of a vicinal Pt surface. *Phys Rev B.* 2007; B76:073402.
28. Picaud F, Ramseyer C, Girardet C, Brune H, Kern K. Grating formation in step flow heterogeneous growth and wavelength selection induced by confinement. *Surf Sci.* 2004; 553:1-3.
29. Lekkerkerker HNW, Tuinier R. *Colloids and the Depletion Interaction.* Springer; 2011.
30. Risken H. *The Fokker-Planck Equation: methods of solution and applications.* Springer Series in Synergetics. 1996; 18.
31. Kröger M, *Models for polymeric and anisotropic liquids.* Springer: Berlin; 2005.
32. Pavliotis GA, Vogianou A. Diffusive transport in periodic potentials: underdamped dynamics. *Fluct Noise Lett.* 2008; 8(2) :L155-173.

Dirección de los autores

Diego Luis González

Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali - Colombia

diego.luis.gonzalez@correounivalle.edu.co

Manuel A. Camargo

CICBA, Universidad Antonio Nariño, Sede Farallones, Cali – Colombia

manuel.camargo@uan.edu.co

Julián A. Sánchez M.

Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali - Colombia

julian.a.sanchez@correounivalle.edu.co