



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SIMULAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR DE EFEITOS
INDUZIDOS PELA IRRADIAÇÃO IÔNICA DE FILMES
MOLECULARES ULTRAFINOS**

LEANDRO IZÊ GUTIERRES
BACHAREL EM FÍSICA MÉDICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
março, 2015



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SIMULAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR DE EFEITOS
INDUZIDOS PELA IRRADIAÇÃO IÔNICA DE FILMES
MOLECULARES ULTRAFINOS**

LEANDRO IZÊ GUTIERRES

BACHAREL EM FÍSICA MÉDICA

ORIENTADOR: PROF. DR. RICARDO MEURER PAPALÉO

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
março, 2015**

“Tornei-me insano, com longos intervalos de uma horrível sanidade.”

Edgar Allan Poe

SUMÁRIO

SUMÁRIO	4
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE QUADROS	12
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivos Específicos	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1. Interação de íons com a matéria.....	18
3.1.1. Trilhas iônicas	21
3.1.2. Efeitos da irradiação iônica de alta energia em filmes poliméricos	25
3.1.2.1. Efeitos de superfície em filmes finos e ultrafinos	26
3.2. Simulação por Dinâmica Molecular (MD)	30
3.2.1. Potenciais de interação intermolecular	34
3.2.1.1. Potencial de Lennard-Jones	36
3.2.2. Construção, processamento e análise de simulações atomísticas	38
3.2.3. Simulação por MD da irradiação iônica de sólidos	40
3.2.3.1. Simulação por MD da irradiação iônica de filmes de polímeros.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Condições de entrada iniciais e trilha iônica.....	44
4.1.1. Simulações em sólidos cristalinos.....	48
4.1.2. Simulações em sólidos amorfos.....	52
4.2. Análise das simulações	54
4.2.1. Análise quantitativa e morfológica.....	54
4.2.2. Análise dinâmica	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1. Dinâmica do sistema.....	59
5.2. Dependência dos efeitos induzidos pelo íon com a espessura do filme	72

5.2.1. Profundidade de origem.....	81
5.2.2. Comparação com dados experimentais.....	85
6. CONCLUSÕES	87
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
ANEXO A: ENTRADA PARA O PROGRAMA LAMMPS DE UMA SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR DE UM SÓLIDO MOLECULAR CRISTALINO DE LENNARD-JONES	100
ANEXO B: ARTIGO ACEITO – PHYSICAL REVIEW LETTERS	104

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Perda de energia de íons de Pb em função da energia cinética para um alvo de PMMA. Contribuição dos freamentos eletrônico e nuclear no freamento total dos íons em função da energia cinética dos íons. As linhas pontilhadas azul e vermelha denotam respectivamente o poder de freamento nuclear *Snucl* e eletrônico *Selecc*, e a linha sólida preta a soma dos poderes de freamento..... 19
- Figura 3.2. Trajetórias simuladas para 20000 íons de ouro (Au7+) incidindo, em ângulo normal à superfície, em um filme de PMMA (estequiometria $C_5H_8O_2$) de 400 nm de espessura e densidade 1,19 g/cm³. Estimativa gerada usando o código SRIM 2010 ^[38] 20
- Figura 3.3. Segmento de trilha iônica típico formado por um íon energético (seta) na matéria ^[39]. Os pontos pretos indicam ionizações. 22
- Figura 3.4. Evolução temporal da trilha iônica. I) 1ª etapa da excitação e ionização inicial dos átomos. II) A excitação é convertida para movimentos atômicos (altas temperaturas transientes da rede). III) A relaxação da região perturbada pelos íons leva a um novo arranjo permanente dos átomos e efeitos de superfície na escala nanométrica podem ser produzidos^[44] 23
- Figura 3.5. Unidades de repetição do a) polietileno (PE), b) poli(acrilonitrila) (PAN), c) poli(metacrilato de metila) (PMMA), d) poli(cloreto de vinila) (PVC). A letra “n” indica o número de vezes que esse mero será repetido para formar o polímero^[61] 25
- Figura 3.6. Imagem de microscopia de força atômica de crateras induzidas pelo bombardeamento de um filme de PMMA com íons de 11,1 MeV/u de Bi em ângulos de 0°, 45° e 79° em relação à superfície. A escala de cor mostra a variação de altura numa faixa de 20 nm adaptado de ^[75] 27
- Figura 3.7. Imagens de AFM de filmes finos de PMMA de 10 nm (a-e) e 105 nm (f-g) bombardeados em incidência normal à superfície por 3 MeV/u *Auqini* + com estados de caga inicial diferentes: (a,f) 30+ , (b,g) 35+ , (c,h) 40+ , (d,i) 45+ , (e,j) 51+ 28
- Figura 3.8. Médias dos valores da largura (C_w) e comprimento (C_l) da cratera, do comprimento (H_l) e altura (H_h) dos hillocks, como função da espessura do filme, além de imagens de AFM de filmes ultrafinos de diferentes espessuras irradiados com Au de 20 MeV com ângulo de 79°. 28

- Figura 3.9. Imagens de AFM de filmes de PMMA com espessuras entre 2 e 60 nm irradiados (a-e) com 923 MeV Pb^{eq} em incidências normal à superfície, e (f-j) com 597 MeV Au^{eq} em ângulo de 79° em relação a superfície.....29
- Figura 3.10. Ilustração de técnicas de simulação computacional de sistemas atômico-moleculares disponíveis para sondar intervalos de tempo e espaço distintos ^[87]31
- Figura 3.11. Representação de condição de contorno periódica (PBC) para um sistema bidimensional a partir de uma unidade central.....33
- Figura 3.12. Exemplo de funções usadas na análise de um sistema atômico em uma sequência de passos de 1 a 5, desde a leitura dos dados até a visualização de uma fatia de interesse mostrando somente partículas de interesse do usuário^[111]40
- Figura 3.13. Dimensões da a) cratera e b) rim em função do dE/dx_{eff} . Os resultados de MD são para ângulo de irradiação de 60°, $U=0,5$ eV, $\sigma = 5$ Å, e um raio da trilha de 2σ , e $dE/dx_{eff} = 0,2(dE/dx)$. O fator usado no primeiro gráfico de a) e de b) corrige a diferença entre o ângulo experimental de 79° e o usado nas simulações de 60°.42
- Figura 4.1. Diagrama de fluxo empregado na execução de uma simulação de MD. 43
- Figura 4.2. Representação esquemática dos volumes compreendidos pelo filme e pelo substrato, dentro do domínio da simulação, tendo a trilha iônica como referência.....45
- Figura 4.3. Volume de simulação dividido em filme **h** e substrato **s**. O filme é apresentado na região superior da caixa com espessura h , onde $h_1 < h_2 < h_3$45
- Figura 4.4. Evolução temporal da distribuição das energias (a-d) cinética (KE), e (e-h) potencial (PE) das partículas de um cilindro de raio $r_{cyl} = 6\sigma$, e temperatura $T^* = 25$, entre os dump 0 e 200 ($t \sim 0,4$ ps). Para cada partícula dos cilindros, a escala de cores de (a) e (b) indica valores de KE entre 0 e 4ε , e a escala de cores de (e) e (f) indica valores de PE entre -7ε e -3ε47
- Figura 4.5. Vetores com escala aumentada em 10 vezes indicam o deslocamento dos átomos da trilha entre o *dump* 0 e o *dump* 200 do cilindro de raio $r_{cyl} = 6\sigma$, e temperatura $T^* = 25$. Evidencia-se a aleatoriedade das direções das velocidades das moléculas da trilha.....48
- Figura 4.6. Função de distribuição radial das partículas nos sólidos (a) cristalino e (b) amorfo deste trabalho comparados com resultados do artigo de referência (c) ^[138]52

- Figura 4.7. Vista superior da cratera (a, b) e do perfil da cratera (c). A escala de cores indica posição em z a partir da superfície. As linhas vermelhas em (a) e (b) delimitam as regiões das fatias no centro da cratera feitas nos eixos x e y usadas em (c). Os números em (c) indicam as medidas especificadas no Quadro 4.3.....55
- Figura 4.8. Vista em perspectiva do volume do rim dentro da caixa da simulação aos 190 ps. O rim é o material restante entre as linhas vermelhas. Abaixo da delimitação havia filme e substrato, e acima partículas ejetadas por *sputtering*. A escala de cores indica a posição na direção z a partir da superfície.....56
- Figura 4.9. Imagens com vista superior da cratera e da protuberância gerada sobre a superfície de dois filmes de mesma espessura, a partir de cilindros com mesmo r_{cyl} , porém com $T(b) * \sim 4T(a) *$, mostrando maior elevação da superfície em torno da protuberância em (b). A escala de cores indica a posição em z das partículas a partir da superfície.56
- Figura 4.10. Exemplo do uso dos recursos do Ovito na avaliação da evolução do sistema simulado. São mostrados seis passos de tempo nos quais a cor das partículas é escalonada com energia cinética (KE).....58
- Figura 5.1. Sequência de imagens da caixa de simulação com vista em perspectiva da evolução das partículas da superfície, com suas posições em z escalonada em cores, entre (a) 9,50 ps e (f) 190 ps. Pode-se notar em (f) a região protuberante formada ao redor de uma cratera formada pela ejeção de partículas desde (a) 9,50 ps até cerca de (c) 28,50 ps.60
- Figura 5.2. Vista superior da caixa de simulação em $t \sim 190$ ps (escala de cores indicando a posição das partículas no eixo z a partir da superfície) para os sólidos (a) cristalino e (b) amorfo, comparados com (c) uma imagem de AFM, sob a mesma perspectiva, de uma cratera e rim em filme de PMMA.61
- Figura 5.3. a) Diâmetro da cratera (D_c) e b) número de partículas ejetadas (Yield) em função do tempo para simulações em um sólido amorfo com excitação R6T25.62
- Figura 5.4. Comparação do rendimento do *sputtering* no tempo para uma excitação com R4T25 em um sólido cristalino (símbolos abertos) e em um sólido amorfo (símbolos fechados).63
- Figura 5.5. Vetores de deslocamento de (a) 4,75 ps a (f) 190 ps das partículas no sólido cristalino com cilindro R4T25 e filme com $h=23,5$ nm. As imagens exibem o perfil da cratera em fatias de 0,5 nm no centro da caixa na direção x. Em (f) estão identificados o pulso de pressão (PP) e o *melt flow* (MF).64

- Figura 5.6. Vetores de deslocamento de (a) 4,75 ps até (f) 190 ps das partículas no sólido cristalino com amorfo R4T25 e filme com $h=20,0$ nm. As imagens exibem o perfil da cratera em fatias de 0,5 nm no centro da caixa na direção x. Em (f) estão identificados o pulso de pressão (PP) e o *melt flow* (MF).66
- Figura 5.7. Vetores de deslocamento em passos de tempo entre (a) 4,75 e (f) 190 ps das partículas no sólido cristalino com amorfo R6T25 e filme com $h=20,0$ nm. As imagens exibem o perfil da cratera em fatias de 0,5 nm no centro da caixa na direção x. Em (f) estão identificados o pulso de pressão (PP) e o *melt flow* (MF).67
- Figura 5.8. Imagem em perspectiva da caixa de simulação com corte no centro do eixo x da caixa mostrando a evolução temporal, nos passos de tempo (a) 4,75 ps, (b) 14,25 ps, (c) 19 ps, (d) 23,75 ps, (e) 57 e (f) 190 ps, da energia cinética das partículas no sólido cristalino com um filme de $h=23,5$ nm usando R4T25. A escala de cores exibe a energia cinética das partículas de zero a 4ε69
- Figura 5.9. Imagem em perspectiva da caixa de simulação com corte no centro do eixo x da caixa mostrando a evolução temporal, nos passos de tempo (a) 4,75 ps, (b) 14,25 ps, (c) 19 ps, (d) 23,75 ps, (e) 57 ps e (f) 190 ps, da energia cinética das partículas no sólido cristalino com um filme de $h=20,0$ nm usando R6T25. A escala de cores exibe a energia cinética das partículas de zero a 4ε70
- Figura 5.10. Mosaico com vista superior e do perfil das crateras e protuberâncias em $t\sim 190$ ps para filmes de espessura h entre (a) 2,5 nm e (g) 43,5 nm em sólido molecular cristalino com excitação R4T25. Escala de cores indica variação na posição em z das moléculas a partir da superfície.73
- Figura 5.11. Mosaico com vista superior e do perfil das crateras e protuberâncias em $t\sim 190$ ps para filmes de espessura h entre (a) 2 nm e (g) 43 nm em sólido molecular amorfo com trilha R6T25. Escala de cores indica variação na posição em z das moléculas a partir da superfície.74
- Figura 5.12. Resultados quantitativos do (a) diâmetro da cratera (D_c), (b) profundidade da cratera (C_d), (c) volume do *rim* (Rim), (d) altura do *rim* (H_r), (e) distância entre os pontos mais altos do rim (dr_1), (e) extensão planar do rim (dr_2) e do (f) número de partículas ejetadas (*Yield*) em função da espessura do filme (h) para excitações com R4T25 no sólido cristalino.76
- Figura 5.13. Resultados quantitativos do (a) diâmetro da cratera (D_c), (b) profundidade da cratera (C_d), (c) volume do *rim* (Rim), (d) altura do *rim* (H_r), (e) distância entre os pontos mais altos do rim (dr_1), (f) extensão planar do rim (dr_2) e do (g) número de partículas ejetadas (*Yield*) em função da espessura do filme (h) para todas as condições de trilha testadas no sólido amorfo.78

- Figura 5.14. Resultados quantitativos das dimensões: (a) diâmetro da cratera (D_c), (b) profundidade da cratera (C_d), (c) volume do *rim* (Rim), (d) altura do *rim* (H_r), (e) distância entre os pontos mais altos do rim (dr_1), (f) extensão planar do rim (dr_2) e do (g) número de partículas ejetadas (*Yield*) em função da espessura do filme (h) para uma excitação com R6T25 em filmes amorfos. 79
- Figura 5.15. Percentual de partículas do *rim* oriundas de pulso de pressão (PP) e do fluxo de material fundido (MF) em função de h para diferentes excitações (R4T25, R6T25 e R8T25)..... 80
- Figura 5.16. Distribuição do número de partículas ejetadas de uma profundidade de origem (Z_{origem}) para espessuras de filme de 2,5 nm, 3,5 nm, 5,0 nm, 8,5 nm, 10,0 nm, 16,0 nm, 18,5 nm, 23,5 nm, e 43,5 nm em um sólido cristalino com o cilindro R4T25. 82
- Figura 5.17. Distribuição do número de partículas ejetadas de uma profundidade de origem (Z_{origem}) para espessuras de filme de 2,0 nm, 3,6 nm, 6,6 nm, 11,6 nm, 20,0 nm, 21,6 nm, 30,0 nm, 40,0 nm, e 60,0 nm em um sólido amorfo com o cilindro R4T25. 83
- Figura 5.18. Distribuição do número de partículas ejetadas de uma profundidade de origem (Z_{origem}) para espessuras de filme de 2,0 nm, 3,6 nm, 6,6 nm, 11,6 nm, 20,0 nm, 30,0 nm, 43,0 nm, e 60,0 nm em um sólido amorfo com o cilindro R6T25. 84
- Figura 5.19. Comportamento do a) diâmetro da cratera (D_c), da b) profundidade da cratera (C_d), e do c) volume da protuberância (Rim) da trilha R6T25 (quadrados brancos) em um sólido amorfo, comparado com dados experimentais (quadrados pretos)..... 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Raios da infratrilha R_i e da ultratrilha R_u para íons incidentes em água como alvo ^[46] . β é a razão da velocidade das partículas pela velocidade da luz no vácuo.	22
Tabela 3.2. Parâmetros usados em simulações de dinâmica molecular apresentados na sua forma reduzida adimensional, com as relações que escalonam as grandezas em função de σ , m e ε	37
Tabela 4.1. Parâmetros básicos de entrada para as simulações.	50

LISTA DE QUADROS

- Quadro 4.1. Espessuras de filme h e combinações de $rcyl$ e T^* simuladas em sólidos cristalinos. Os parâmetros $rcyl$ e T^* são dados em unidades adimensionais de LJ.....51
- Quadro 4.2. Espessuras de filme h e combinações de $rcyl$ e T^* simuladas em sólidos amorfos. Os parâmetros $rcyl$ e T^* são dados em unidades adimensionais de LJ.....53
- Quadro 4.3. Lista, em ordem numérica, dos efeitos quantificados neste trabalho. ...54
- Quadro 5.1. Valores do diâmetro da cratera (D_c), da profundidade da cratera (C_d), da altura do rim (H_r) e do volume do *rim* (Rim), medidos para (a) um filme cristalino de $h \sim 23,5$ nm, e para um filme amorfo de $h \sim 20$ nm para as trilhas (b) R4T25 e (c) R6T25.....62

RESUMO

GUTIERRES, Leandro. **Simulação por dinâmica molecular dos efeitos induzidos pela irradiação iônica de filmes moleculares ultrafinos**. Porto Alegre. 2015. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Neste trabalho, simulações por dinâmica molecular (MD) foram empregadas para estudar efeitos induzidos pela irradiação iônica de alta energia em filmes moleculares ultrafinos. A energia depositada pelos íons é computacionalmente simulada usando um modelo simples de *thermal spike* com partículas interagindo pelo potencial de Lennard-Jones. Foi investigado o efeito da variação da espessura de filmes ultrafinos (2 – 60 nm) nas dimensões dos defeitos criados na superfície - diâmetro (D_c) e profundidade (C_d) da cratera e volume da protuberância (*rim*). Foram modelados sistemas cristalino e amorfo, e investigadas diferentes combinações de raio e temperatura da trilha de excitação gerada pelos íons. Os resultados qualitativos e quantitativos obtidos usando os sólidos cristalino e o amorfo foram comparados. A análise da dinâmica do sistema após a energia da trilha iônica ser transferida para movimento atômico permitiu identificar os mecanismos responsáveis pela formação dos defeitos de superfície. O tamanho da cratera é determinado principalmente pela ejeção de material e pelo fluxo de material fundido da trilha superaquecida, enquanto o *rim* tem origem tanto no fluxo de material derretido quanto no deslocamento coerente de um pulso de pressão oriundo do centro da trilha excitada. Foi encontrada uma forte dependência entre as dimensões dos defeitos de superfície, e no número de partículas ejetadas (*sputtering*), quando a espessura do filme (h) é menor que um valor crítico $h_{\text{crítico}}$. A espessura crítica para o volume do *rim*, mais sensível ao confinamento do filme, foi maior que para o D_c , devido aos diferentes mecanismos envolvidos. O *sputtering* foi cada vez menor com a redução de h a partir também de um valor crítico de h . Também foram obtidas a profundidade de origem z_{origem} das partículas ejetadas, e o *sputtering* em função de h . Para os filmes amorfos se obteve $z_{\text{origem}} \leq h/2$. Resultados das simulações foram comparados com dados experimentais recentes. Os melhores resultados das simulações obtiveram ótima correlação qualitativa para D_c e para o volume do *rim*.

Palavras-Chave: Irradiação iônica de alta energia, defeitos de superfície, filmes ultrafinos, dinâmica molecular.

ABSTRACT

GUTIERRES, Leandro. **Molecular dynamics simulation of the ion-irradiation induced effects on ultrathin molecular films.** Porto Alegre. 2015. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In this work, molecular dynamics (MD) simulations were carried out to study the ion-irradiation induced effects on ultrathin molecular films. The energy deposited by the ions is computationally simulated using a simple thermal spike with particles interacting via the Lennard-Jones potential. It was investigated the effect of thin and ultrathin (2 – 60 nm) films thickness variation in the dimensions of the defects created on the surface – crater's diameter (D_c) and depth (C_d) and ridge (rim) volume. Crystalline and amorphous systems were modeled, and different radius and temperature combinations were investigated for the simulated cylindrical track. Qualitative and quantitative results obtained from crystalline and amorphous samples were compared. The analysis of the system's dynamics after the track energy got transferred into atomic motion allowed to identify the mechanisms responsible for the formation of the surface defects. Crater size is mostly determined by evaporation and melt flow from the hot track, while the rim size is determined both by melt flow and coherent displacement of particles due to the large pressure developed in the excited track. We find a large dependence on the dimensions of the surface defects, and in the number of sputtered particles, with the film thickness (h) below a critical value h_{critico} . The critical thickness for the rim volume, more sensitive to the confinement of the film, was found to be higher than the h_{critico} for D_c , since mechanisms involved in the formation of both effects are different. Also from a critical h on, the sputtering yield got smaller as the film thickness decreased. The sputtered particles' depth of origin z_{origem} was obtained as a function of h . As a result from simulations with amorphous films it was obtained $z_{\text{origem}} \leq h/2$. Results from simulations were compared to recent experimental data.

Key-words: High energy ion irradiation, surface features, ultrathin films, molecular dynamics.

1. INTRODUÇÃO

A irradiação iônica de sólidos é um tópico estudado há décadas que ainda hoje se mostra importante na compreensão de conceitos e fenômenos físicos, químicos e estruturais da matéria, e também na alteração controlada de propriedades de materiais, com aplicações práticas em diversas áreas [1-4]. Em particular, a irradiação de filmes finos de polímeros isolantes, como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), e as subsequentes caracterizações por técnicas de análises física e química possibilitam correlacionar padrões dimensionais com o comportamento desses compostos após interações de íons de alta energia em nível eletrônico induzirem deformações plásticas na superfície dos filmes. Sabe-se que as propriedades para um material são diferentes na escala nanométrica e em *bulk* [5]. O confinamento espacial da energia eletrônica perdida por um projétil energético atravessando um filme ultrafino, tipicamente de espessura $h < 100\text{nm}$, pode fornecer efeitos de magnitude distinta da encontrada em filmes mais grossos. Resultados experimentais indicam uma série de efeitos distintos decorrentes da interação de íons de alta energia com filmes poliméricos de PMMA de diferentes espessuras h ($2 < h < 200\text{ nm}$), incluindo o enfraquecimento gradual dos efeitos de superfície quando confinados espacialmente em uma dimensão [6-8].

Experimentos e teorias têm papel fundamental na compreensão de mecanismos envolvidos na transferência de energia do feixe iônico no regime eletrônico para sólidos. Porém, existem limitações experimentais para a verificação das teorias existentes para esses processos. Simulações computacionais desempenham um papel importante, uma vez que tem a capacidade de transpor limites laboratoriais e permitem, portanto, vislumbrar novas e melhoradas explicações para resultados experimentais [9-12]. Dentre as muitas técnicas computacionais existentes, particularmente no campo da irradiação iônica de materiais, as simulações por Dinâmica Molecular têm ampla aceitação [13-17], uma

vez que permitem arranjar sistemas atômico-moleculares tão detalhados quanto a capacidade computacional disponível para processar os dados das simulações.

A Dinâmica Molecular baseia-se na mecânica clássica, usando a segunda lei de Newton para prever a dinâmica de um sistema composto de muitas partículas clássicas interagindo através de um potencial em intervalos de tempo (desde fs até ps) em um volume preestabelecido de acordo com os objetivos da simulação. A versatilidade dessa técnica de modelagem permite simular desde sólidos ou gases interagindo aos pares por forças fracas de van der Waals [9], até cadeias moleculares [18] e sistemas de menor dimensão, porém mais complexos, como proteínas [19]. Para investigações de natureza genérica em material *bulk*, onde os efeitos de perturbações em todo um sistema são modelados, potenciais simples como Lennard-Jones podem ser suficientes. Ainda, por ser menos complexo esse tipo de potencial permite usar domínios maiores e processar dados com rapidez.

Neste trabalho, foram realizadas simulações de Dinâmica Molecular dos efeitos da irradiação iônica de alta energia em filmes moleculares ultrafinos de espessuras h entre 2 e 60 nm colocados sobre um substrato não aquecido. Como base para nossas simulações, foram usados trabalhos que simularam compostos orgânicos, gases nobres e polímeros com sólidos moleculares interagindo pelo potencial de Lennard-Jones [9, 10, 20, 21]. Nesses estudos, para analisar os efeitos da irradiação iônica de alta energia foi proposto um modelo de *thermal spike* (TS), com o uso de um cilindro composto de partículas superaquecidas para representar a energia transferida pelo íon na forma de movimento atômico. Aqui, para o estudo sistemático dos efeitos do confinamento espacial da radiação em sólidos moleculares foram criadas redes cristalina (CFC) e amorfa e foram testadas diferentes combinações de raio e temperatura da trilha. Os parâmetros de entrada para definir propriedades das moléculas do sólido foram escolhidos com base em propriedades semelhantes as do polímero PMMA para comparação com resultados experimentais disponíveis [6, 7, 21-24] e avaliar o alcance e as limitações do método computacional. Os dados das simulações com melhor correlação com os experimentos são apresentados em detalhes nos resultados deste trabalho. O Anexo B traz um artigo aceito para publicação em um periódico internacional onde as simulações foram usadas para demonstrar o efeito do confinamento espacial aqui discutido.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo usar simulações computacionais de dinâmica molecular de um sólido molecular com interações governadas pelo potencial de pares de Lennard-Jones para analisar os efeitos da radiação iônica em materiais orgânicos sob condições de confinamento espacial em uma dimensão.

2.1. Objetivos Específicos

- Investigar os efeitos da redução da espessura da amostra irradiada na magnitude dos danos de superfície em diferentes condições de raio e temperatura da trilha de danos criada por um íon incidente;
- Analisar quantitativamente as dimensões e morfologia das estruturas geradas na superfície (cratera e protuberância) pelos impactos iônicos;
- Analisar qualitativamente a dinâmica do sistema após a perturbação introduzida pelos íons;
- Analisar os mecanismos de formação dos defeitos de superfície presentes nas simulações;
- Avaliar as limitações do método computacional aplicado através da comparação dos resultados quantitativos e qualitativos das análises das simulações com dados experimentais obtidos para filmes finos do polímero PMMA irradiados com íons de alta energia;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As estruturas e os fenômenos a serem investigados neste trabalho têm origem na transferência de energia de íons de alta energia incidindo em isolantes. Simulações computacionais de dinâmica molecular foram realizadas para observar e compreender a dinâmica das partículas que compõem o material usando um modelo de *thermal spike* para representar a rápida expansão de uma região cilíndrica superaquecida. Um cilindro superaquecido é usado para modelar o comportamento dos átomos na região da trilha iônica após o acoplamento elétron-fônon. Portanto, nesse capítulo, será feito um breve apanhado de alguns conceitos básicos da interação de íons de alta energia com a matéria. Serão enfatizados os efeitos da irradiação em polímeros, que é usado como material de referência. Também serão abordados fundamentos de simulação por Dinâmica Molecular (MDS) e de estudos onde a técnica é aplicada à modelagem dos efeitos da irradiação iônica em materiais.

3.1. Interação de íons com a matéria

Íons energéticos de muitas espécies são usados na irradiação de materiais para alterações de suas propriedades (mecânicas, elétricas, magnéticas, entre outras) [25-28]. Para acelerar íons, atualmente, alguns dos aparatos mais usados são implantadores iônicos e aceleradores de íons. A diferença básica entre esses dois dispositivos é a faixa de energia e as correntes que se pode fornecer para acelerar os íons. Atualmente, é possível irradiar amostras acelerando íons de todos os elementos com energias desde eV até GeV [29-33].

Uma partícula carregada de alta energia ao penetrar um material perde gradualmente sua energia. Isso ocorre, principalmente, pela excitação e ionização do alvo ou pela transferência de *momentum* para os átomos do alvo por colisões atômicas. O parâmetro físico conhecido como perda de energia dE/dx ou poder de

freamento (S), representa a quantidade de energia perdida dE por um feixe de partículas ao percorrer uma distância dx em um material [34-36]. O poder de freamento é definido pela Equação (3.1):

$$S(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}(E) \quad (3.1)$$

A entrega de energia ao material se sucede através de dois mecanismos de freamento distintos, o freamento eletrônico (S_e) e o nuclear (S_n). Em geral, o poder de freamento total (S) é a soma dos dois freamentos:

$$S = S_e + S_n \quad (3.2)$$

A taxa e o mecanismo predominante com que os íons perdem energia para o meio dependem fortemente das velocidades desses íons. Na Figura 3.1 estão mostradas as contribuições dos freamentos eletrônico e nuclear para o freamento total de íons de Pb em função da energia cinética para um alvo de PMMA.

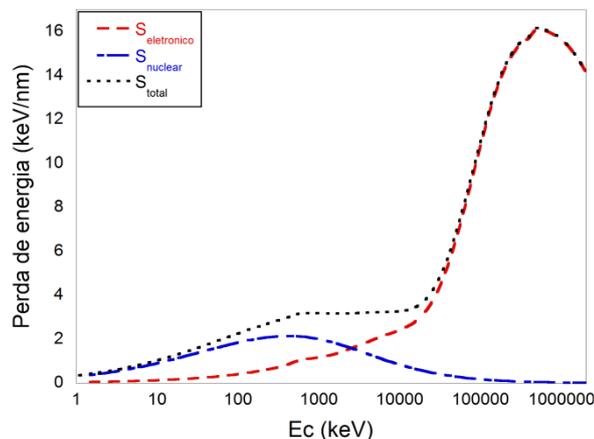


Figura 3.1. Perda de energia de íons de Pb em função da energia cinética para um alvo de PMMA. Contribuição dos freamentos eletrônico e nuclear no freamento total dos íons em função da energia cinética dos íons. As linhas pontilhadas azul e vermelha denotam respectivamente o poder de freamento nuclear S_{nucl} e eletrônico S_{elec} , e a linha sólida preta a soma dos poderes de freamento.

Em valores baixos de energia cinética prevalecem colisões elásticas com os núcleos dos átomos do alvo, enquanto para íons com energias da ordem de alguns keV/u prevalecem interações sobretudo com os elétrons do alvo [37]. Como a massa atômica dos íons é muito maior que a dos elétrons, no regime de predomínio eletrônico a trajetória de partículas de maior energia dentro do material irradiado é,

mais retilínea, que a dos íons com energias baixas, que transferem sua energia aos átomos do alvo diretamente por *momentum*. Além disso, o alcance projetado de íons de alta energia é muito maior para um mesmo alvo. A Figura 3.2 traz uma estimativa da trajetória de um feixe de ouro (Au7+) com energias de 500 keV e 1GeV incidindo em um filme do polímero PMMA. O feixe mais energético tem alcance projetado maior que a espessura de 400nm do filme, enquanto o feixe menos energético perde toda sua energia em ~300nm.

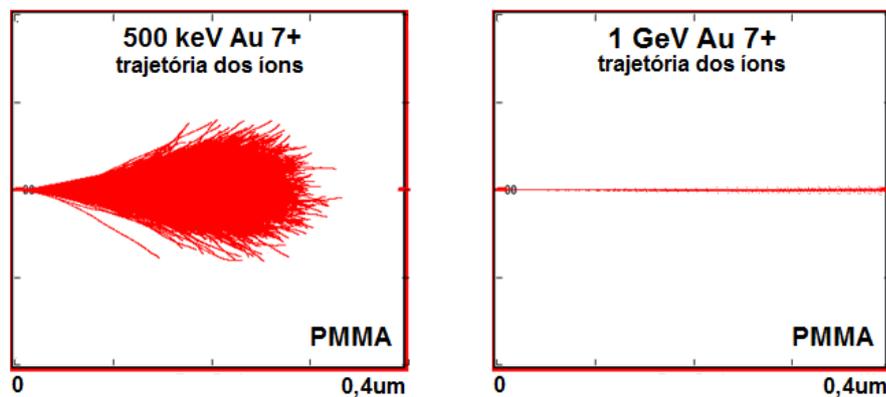


Figura 3.2. Trajetórias simuladas para 20000 íons de ouro (Au7+) incidindo, em ângulo normal à superfície, em um filme de PMMA (estequiometria $C_5H_8O_2$) de 400 nm de espessura e densidade $1,19 \text{ g/cm}^3$. Estimativa gerada usando o código SRIM 2010 ^[38].

Um parâmetro que define a importância relativa de cada um dos freamentos S_e e S_n na interação de um íon com um sólido é a velocidade de Bohr $v_B = e^2/\hbar$ ($\sim 0,22 \text{ cm/ns}$ ou 25 keV/u), onde e é a carga de um elétron e \hbar é a constante de Planck reduzida. Um íon com velocidade muito maior que v_B é considerado um íon rápido (*swift ion*) [39]. Tipicamente, se a velocidade do íon incidente for menor que a velocidade de Bohr, haverá predominância do freamento nuclear sobre o freamento eletrônico na passagem do íon pelo material. Porém, se a velocidade do projétil for muito maior que v_B , S_e será o regime de predomínio. Portanto, espera-se que diferentes efeitos sejam desencadeados no material pela ação de íons energéticos em cada um dos diferentes regimes de freamento [37].

Nas energias de interesse neste trabalho predomina o freamento oriundo da interação eletrônica. Íons nesse regime produzem aglomerados de danos estruturais no material com geometria cilíndrica e com relação raio/comprimento maior que 1:1000 conhecida como trilha iônica, que será discutida com mais detalhes na subseção seguinte.

3.1.1. Trilhas iônicas

A passagem de partículas nucleares altamente ionizantes através de sólidos isolantes cria caminhos estreitos de danos intensos em escala atômica, que tendem a ser muito reativos quimicamente. Essas trilhas de danos foram descobertas em 1958 por Young [40]. Com reagentes que favoreciam o ataque químico e a remoção das regiões danificadas, o pesquisador usou microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar *pits*, ou buracos, produzidos por fragmentos de fissão em LiF. No ano seguinte, trilhas latentes oriundas de fragmentos de fissão puderam ser identificadas em mica, usando um microscópio eletrônico de transmissão (MET) [39, 41, 42]. Desde então, as trilhas formadas por íons passaram a ser estudadas para diferentes finalidades e aplicações já citadas.

A maior parte da energia depositada pelo íon altamente energético se converte em ionização dos átomos do alvo e emissão de elétrons secundários, alguns com grande energia cinética. Os elétrons ejetados, denominados elétrons delta (δ), podem produzir outras excitações e ionizações, caso tenha energia suficiente [41, 43]. Para um íon de 0,6 MeV/u a energia máxima desses elétrons é cerca de 1,3 keV. No modelo mais usado de estrutura das trilhas, as ionizações primárias e as provenientes dos elétrons delta definem duas regiões espaciais, formando cilindros isocêntricos de raios distintos. Na região mais central chamada infratrilha, ou núcleo (*core*), acontecem ionizações diretas pelos íons. Sua extensão radial, R_i , delimitado pelo raio adiabático de Bohr, é proporcional a velocidade do íon primário. Segundo Schiwietz e colaboradores, cerca de 50% da energia eletrônica total é depositada dentro do raio da infratrilha, de cerca de 1 nm para projéteis com energias de poucos MeV/u [44]. Os elétrons secundários transportam uma fração da energia depositada para longe do núcleo da trilha até um raio máximo R_u , dentro da região denominada ultratrilha ou penumbra, limitado pelo alcance projetado desses elétrons [39, 43, 45]. Magee e Chatterjee reportaram valores de R_i e R_u para a irradiação com íons pesados de alta energia em água, vide Tabela 3.1. Concluiu-se nesse mesmo estudo que R_i e R_u dependem somente da velocidade e não de carga ou massa [46]. Contudo, cabe salientar que R_u muda para diferentes densidades do alvo.

Tabela 3.1. Raios da infratrilha R_i e da ultratrilha R_u para íons incidentes em água como alvo^[46]. β é a razão da velocidade das partículas pela velocidade da luz no vácuo.

Energia (MeV/u)	β	R_i (nm)	R_u (nm)
100	0,430	4,421	$3,9 \times 10^4$
4	0,092	0,951	$6,2 \times 10^2$
0,2	0,021	0,213	$1,1 \times 10^1$

A Figura 3.3 exibe um segmento de trilha típico, para um material visto em duas dimensões (a superfície alvo está tracejada perpendicular à direção de entrada do íon). Na Figura 3.3 [39, 47] as ionizações, primárias e secundárias, estão indicadas por pontos pretos.

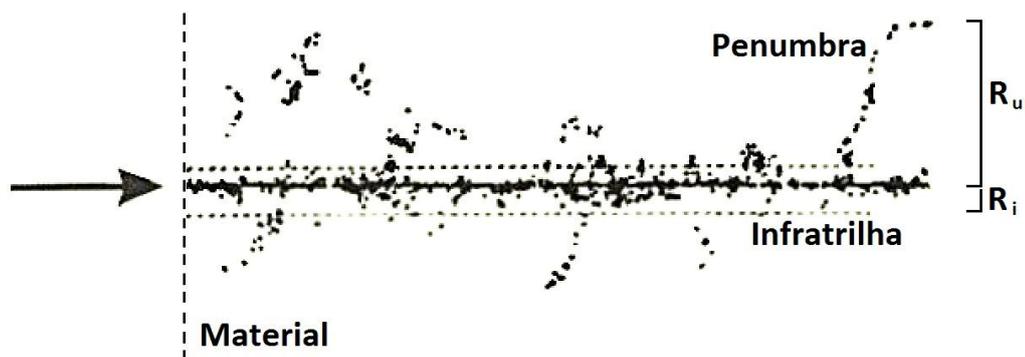


Figura 3.3. Segmento de trilha iônica típico formado por um íon energético (seta) na matéria^[39]. Os pontos pretos indicam ionizações.

A densidade média de energia depositada ao longo da ultratrilha $\epsilon(r, z)$ é aproximada por uma distribuição radialmente simétrica (cilíndrica) em torno da trajetória do íon, que decai com r^2 , onde r é a distância radial do centro da trilha [39, 43]. Essa dependência funcional foi comprovada em experimentos com gases. Em sólidos, por outro lado, a detecção e a subsequente verificação da distribuição radial da trilha em distâncias nanométricas são difíceis [48].

A Figura 3.4 mostra um esquema da evolução temporal da trilha iônica desde a entrada de um íon rápido num alvo até a completa relaxação do sistema [44]. O esquema está dividido em três etapas, cada uma compreendendo intervalos de tempo diferentes.

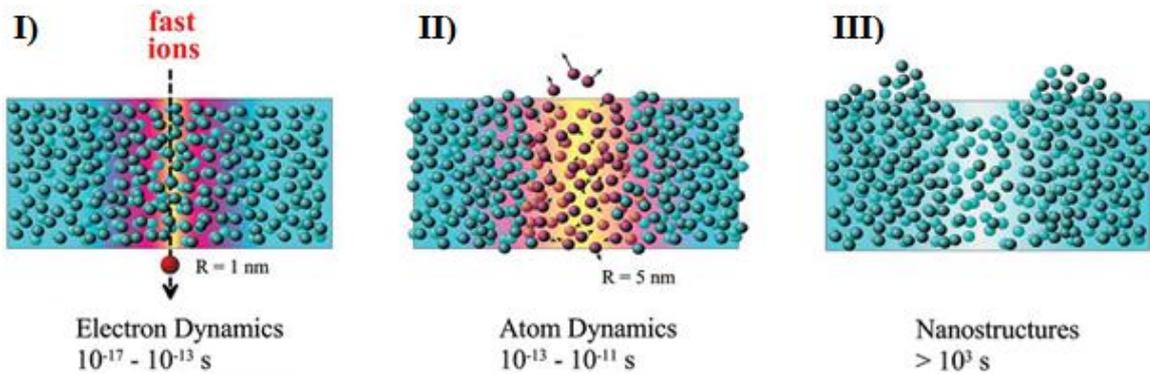


Figura 3.4. Evolução temporal da trilha iônica. I) 1ª etapa da excitação e ionização inicial dos átomos. II) A excitação é convertida para movimentos atômicos (altas temperaturas transientes da rede). III) A relaxação da região perturbada pelos íons leva a um novo arranjo permanente dos átomos e efeitos de superfície na escala nanométrica podem ser produzidos^[44].

No primeiro intervalo, de $10^{-17} - 10^{-13} \text{ s}$, ocorrem os processos de dinâmica eletrônica. Nesta etapa, há deposição de energia dos íons por ionização/excitação eletrônica coletiva ($\approx 10^{-16} \text{ s}$, produção de plasmon), e emissão e termalização de raios delta em $\approx 10^{-15} \text{ s}$. Num segundo momento, em tempos de 10^{-13} s a 10^{-11} s , se deflagram efeitos que envolvem a dinâmica atômica. Os átomos da rede agora com alta temperatura e, portanto muito energéticos, sofrem um processo colisional intenso e geram defeitos na rede e alterações no material, como mudança de fase (fusão ou evaporação), a ejeção de partículas (*sputtering*) ou deformações plásticas próximas à superfície. Na última etapa, o material ainda pode relaxar durante tempos muito maiores que o tempo necessário para o equilíbrio térmico do material. Tipicamente, efeitos na forma de nanoestruturas (crateras e deslocamento de material) poderão ser observados [44]. Ainda hoje está em aberto como a excitação eletrônica induzida pelos íons se converte em danos na rede atômica (transição da etapa I para a II). Nas simulações desenvolvidas nesse trabalho, parte-se da etapa II, supondo que uma fração da energia depositada eletronicamente é transferida para movimento atômico.

Há décadas, modelos teóricos dos mecanismos de transferência de energia dos elétrons excitados da trilha iônica para a rede vêm sendo desenvolvidos. O modelo de *thermal spike* proposto primeiramente em 1923 por Desauer, e reconsiderado, anos depois, em 1949 por Seitz e Koehler, conforme reportado em diversos de artigos científicos [49-51], é uma das teorias mais amplamente aceitas para descrever como a energia dos íons é transferida rápida e localmente para o

alvo, introduzindo temperaturas extremamente altas no caminho do íon [52-54]. O efeito de *thermal spike* [55, 56] tem sido usado para explicar a formação de trilhas em diferentes materiais, incluindo isolantes, desde as primeiras observações experimentais por Silk and Barnes [42]. O conceito original de *thermal spike* foi revisto e desenvolvido no modelo de *thermal spike* inelástico (i-TS), proposto por Toulemonde e colaboradores. A ideia central do modelo de *thermal spike* inelástico é que quando o íon perde energia em um sólido por freamento eletrônico o sistema eletrônico se aquece rápida e localmente a uma temperatura T_e , da mesma ordem de magnitude da temperatura de Fermi ($T_F = \epsilon_F/k_b$) do material. A energia depositada é então compartilhada entre os elétrons do alvo e os átomos da rede via interações elétron-elétron (*e-e*) e elétron-fônon (*e-P*). A evolução da temperatura, baseada no modelo de duas temperaturas dos subsistemas eletrônico e atômico é descrito por duas equações diferenciais não lineares de fluxo de calor (3.3) e (3.4) com troca de energia mútua [57-59].

$$C_e(T_e(r, t)) \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r k_e [T_e(r, t)] \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial r} \right] - g(T_e(r, t) - T_a(r, t)) + A(r, t) \quad (3.3)$$

$$C_a(T_a(r, t)) \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r k_a [T_a(r, t)] \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial r} \right] + g(T_e(r, t) - T_a(r, t)) \quad (3.4)$$

C , k e T são respectivamente o calor específico, a condutividade térmica e a temperatura do subsistema eletrônico T_e e do subsistema atômico T_a , e g é a constante de acoplamento elétron-fônon, o termo que conecta os dois subsistemas. A fonte de calor $A(r, t)$ é a energia transferida do projétil para o subsistema eletrônico em um tempo t e a uma distância radial r da trajetória do íon. Tipicamente, $A(r, t)$ é obtida da distribuição radial da energia $e(r)$ pelos elétrons secundários descrito anteriormente, por exemplo pelo modelo de Katz [45, 54]. O acoplamento *e-P* em isolantes está associado ao livre caminho médio λ dos elétrons pela relação $\lambda^2 = C_e D_e / g$, onde D_e indica a difusividade térmica dos elétrons em função da temperatura. Logo a energia é dissipada na rede, aumentando de forma transiente a energia $E_a(r, t)$ ou a respectiva temperatura da rede $T_a(r, t)$. Isso pode levar a fusão ou evaporação no núcleo da trilha e a formação de diversos tipos de defeitos no interior do material e *sputtering* na superfície. Quantitativamente, a partir deste modelo, foi possível descrever com relativo sucesso valores experimentais

para o raio efetivo da trilha de danos em função do dE/dx eletrônico para diversos materiais.

Outro modelo que foi bastante usado é o da explosão Coulombiana, ou “*Coulomb explosion*”. Neste modelo, os átomos do alvo dispostos ao longo da trajetória do íon incidente são altamente ionizados. Pelo deslocamento de carga no processo de ionização desencadeado pelo íon primário, se considera a existência, mesmo que breve, de grandes campos elétricos capazes de produzir deslocamento de átomos da rede ou quebrar ligações intermoleculares por repulsão Coulombiana mútua de átomos carregados. Longe da superfície essa repulsão tem caráter radial [57, 60].

3.1.2. Efeitos da irradiação iônica de alta energia em filmes poliméricos

Polímeros são macromoléculas compostas por monômeros, ligados por ligação covalente, repetidos muitas vezes (dezenas de milhares) [61]. Na sua forma mais simples, as cadeias poliméricas apresentam pelo menos carbono e hidrogênio. Existem também polímeros com outros constituintes como nitrogênio, oxigênio ou cloro, por exemplo, como mostrado na Figura 3.5. No estado sólido, polímeros podem ser amorfos ou cristalinos. A massa molar (M_w), ou seja, o tamanho das cadeias de um polímero, é um fator importante que está associado às propriedades de materiais poliméricos. Dependendo dos monômeros envolvidos e da técnica de polimerização, as cadeias podem crescer com configurações mais ou menos emaranhadas (*entangled*). Pode-se trabalhar com polímeros em diferentes formatos, desde pó, até placas, podendo ser uma resina ou estar também na forma de *pelets* ou filmes.

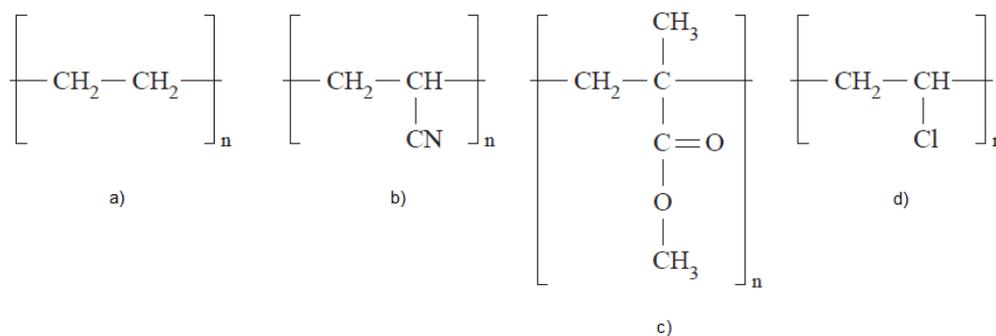


Figura 3.5. Unidades de repetição do a) polietileno (PE), b) poli(acrilonitrila) (PAN), c) poli(metacrilato de metila) (PMMA), d) poli(cloreto de vinila) (PVC). A letra “n” indica o número de vezes que esse mero será repetido para formar o polímero^[61].

Cotidianamente, polímeros na forma de filmes finos despenham um papel cada vez mais importante em uma série de aplicações, como membranas, sensores, barreiras e implantes médicos [62, 63]. Reduzindo a espessura de filmes finos abaixo de cerca de 100 nm, estes podem passar a ser chamados de filmes ultrafinos.

Os efeitos induzidos por partículas carregadas de alta energia em sólidos orgânicos, como polímeros, são dramáticos. A energia transferida da radiação para o meio em um único evento pode ter ordens de magnitude maiores que as de energias de uma ligação química. Isso significa que a interação de um íon suficientemente energético com isolantes pode produzir modificações tanto na composição química, quanto na morfologia do material. Alguns efeitos químicos conhecidos nas moléculas de PMMA envolvem a quebra das cadeias pendentes e da cadeia principal nos sítios dos carbonos quaternários, mais suscetíveis aos efeitos da irradiação. Isso leva a subsequente redução do peso molecular, ou até mesmo a despolimerização da cadeia principal (*unzipping*) por emissão de unidades monoméricas [64, 65], processo inverso da polimerização. Ainda pode ocorrer quebra de ligações, emissão de voláteis, reticulação, cisão e formação de ligações duplas [39, 66, 67].

3.1.2.1. Efeitos de superfície em filmes finos e ultrafinos

Além dos danos químicos, a interação de um íon suficientemente energético com polímeros causa a ejeção de material e deformação plástica na superfície, resultando na formação de crateras e protuberâncias permanentes [23, 68-70]. Um exemplo para íons de 11,1 MeV/u de Bi incidindo em um filme de PMMA em ângulos de 0°, 45° e 79° em relação à superfície é retratado na Figura 3.6. Nessa figura podem ser identificadas as crateras e as regiões protuberantes em escala de cores que indica as alturas em relação a superfície, que tem valor igual a zero. Outros estudos também mostraram dependências das dimensões desses defeitos de superfície com dE/dx [21, 71], Mw [72, 73], temperatura do alvo [74] e estado de carga dos íons do feixe [6].

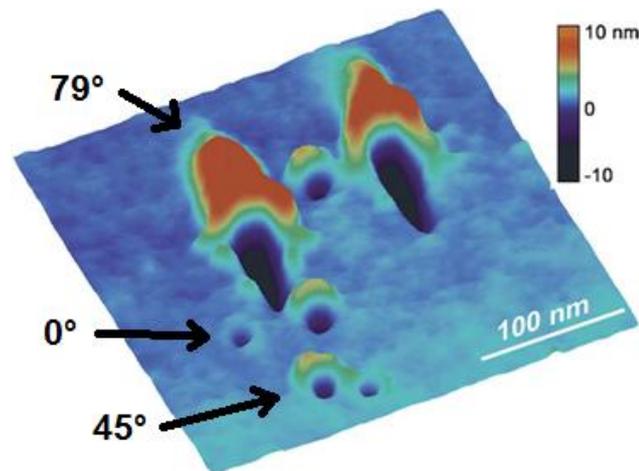


Figura 3.6. Imagem de microscopia de força atômica de crateras induzidas pelo bombardeamento de um filme de PMMA com íons de 11,1 MeV/u de Bi em ângulos de 0°, 45° e 79° em relação à superfície. A escala de cor mostra a variação de altura numa faixa de 20 nm adaptado de [75].

Os processos térmicos transientes rápidos, envolvidos nos chamados *thermal spikes*, e pulsos de pressão vindos do centro do impacto são considerados as maiores fontes para o transporte de massa e ejeção de material em polímeros bombardeados com íons de alta energia [7, 58, 76]. Isso será discutido neste trabalho a partir de simulações de Dinâmica Molecular. Medidas das dimensões das crateras e deformações induzidas por íons com energias da ordem de 10^6 eV em sólidos orgânicos são interessantes, e podem proporcionar uma forma singular de estimar o rendimento do *sputtering* e testar modelos teóricos para a ejeção de material [73, 77-79].

Papaléo e colaboradores avaliaram por imagens de AFM trilhas de superfície produzidas em filmes de polímeros ($h \sim 100 - 200$ nm) irradiados com íons de ouro de 20 MeV em ângulo rasante sob diferentes condições de temperatura, peso molecular e taticidade [80]. Em outro trabalho, variou-se o estado de carga inicial ($q_{ini} = 30, 35, 40, 45, \text{ e } 51$) de íons de ouro de ~ 600 MeV, incidindo em filmes de PMMA de espessuras de 10 e 105 nm. Dessa forma, além de avaliar a influência da quantidade de energia transferida pelo íon na morfologia dos defeitos de superfície, também a dependência com a espessura do filme foi estudada e é mostrada em imagens topográficas de AFM na Figura 3.7. Fica evidente o enfraquecimento dos efeitos de superfície para o filme mais fino, nas imagens de a) até e) da primeira linha da Figura 3.7.

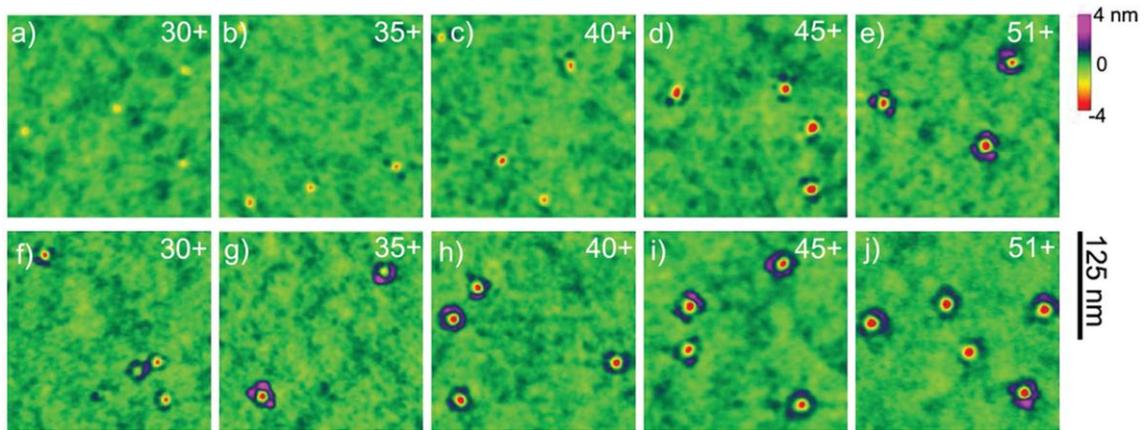


Figura 3.7. Imagens de AFM de filmes finos de PMMA de 10 nm (a-e) e 105 nm (f-g) bombardeados em incidência normal à superfície por 3 MeV/u Au^{qini+} com estados de caga inicial diferentes:

(a,f) 30+ , (b,g) 35+ , (c,h) 40+ , (d,i) 45+ , (e,j) 51+.

Essa dependência dos efeitos de superfície com o confinamento espacial em uma dimensão em filmes de polímeros como o PMMA foi estudada com mais detalhes recentemente. Nesse estudo, foi realizada uma avaliação sistemática dos efeitos de superfície gerados em filmes ultrafinos de PMMA de diferentes espessuras h ($2 < h < 43$ nm) depositados sobre um substrato de silício a partir de irradiações com 20 MeV Au [7]. Na Figura 3.8, é exibido um mosaico de imagens de AFM desses filmes irradiados, em escala de cores indicando a superfície como valor central (verde) e os máximos alcances da profundidade das crateras e das alturas dos efeitos respectivamente em vermelho e rosa.

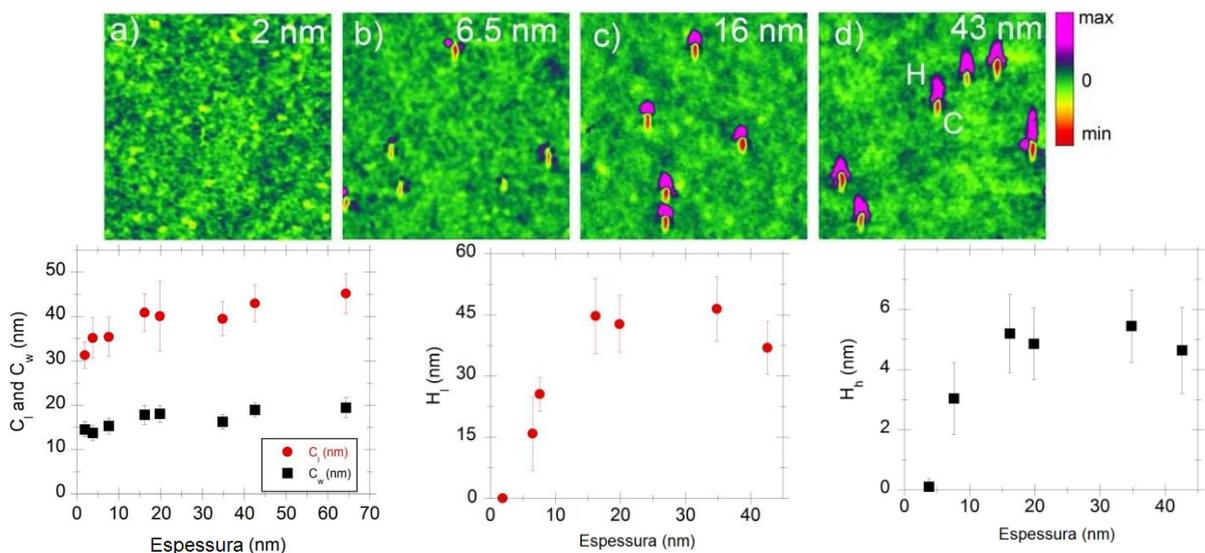


Figura 3.8. Médias dos valores da largura (C_w) e comprimento (C_l) da cratera, do comprimento (H_l) e altura (H_h) dos hillocks, como função da espessura do filme, além de imagens de AFM de filmes ultrafinos de diferentes espessuras irradiados com Au de 20 MeV com ângulo de 79°.

Percebe-se pelas Figura 3.7 e Figura 3.8 que a diminuição da espessura h dos filmes induz um enfraquecimento dos efeitos de superfície, evidenciado pela supressão das regiões protuberantes para filmes ultrafinos a partir de espessuras críticas h_c diferentes para cada efeito. Na Figura 3.9, imagens de AFM de um estudo onde filmes de PMMA de diferentes espessuras foram irradiados com 923 MeV Pb^{eq} em incidências normal à superfície e com 597 MeV Au^{eq} em ângulo de 79° em relação a superfície são exibidas em duas colunas. Das irradiações em ângulo normal à superfície, foi obtido o valor de espessura crítica h_c , a partir do qual os efeitos de superfície começam a diminuir fortemente em relação a situação “bulk” (filme grosso). Para o diâmetro da cratera, a profundidade da cratera, e o volume da região protuberante, h_c foi respectivamente ~ 10 nm, ~ 20 nm e ~ 40 nm.

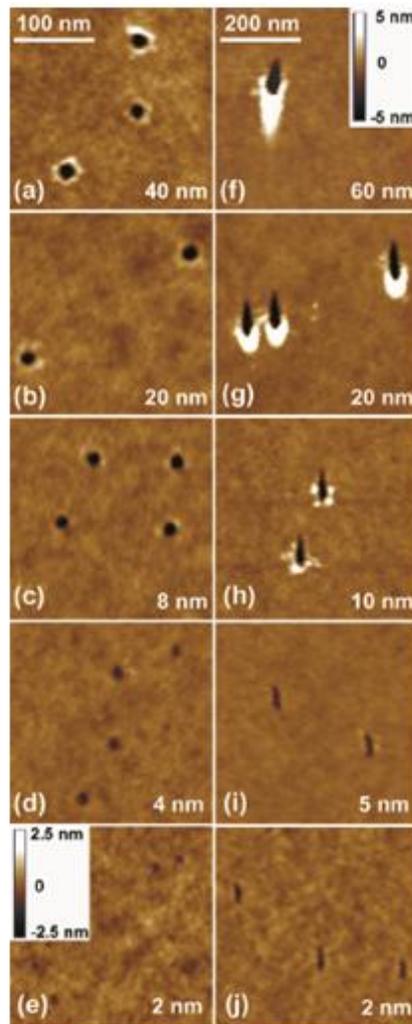


Figura 3.9. Imagens de AFM de filmes de PMMA com espessuras entre 2 e 60 nm irradiados (a-e) com 923 MeV Pb^{eq} em incidências normal à superfície, e (f-j) com 597 MeV Au^{eq} em ângulo de 79° em relação a superfície.

Os experimentos apresentados nesta subseção, apesar de fornecerem informações importantes dos efeitos da irradiação iônica de polímeros, não revelam detalhes dos mecanismos envolvidos e dos processos transientes deflagrados pela passagem de do íon de alta energia. Também quantificações da contribuição relativa de cada mecanismo, caso exista mais de um, contribuindo na formação dos defeitos de superfície, não pode ser estimada. Limitações de desempenho das técnicas de caracterização disponíveis impossibilitam coletar informações detalhadas da dinâmica do material irradiado a partir de experimentos. Portanto, simulações computacionais são realizadas para melhor compreender a evolução do sistema irradiado e aspectos mecânicos da produção das modificações observadas. As simulações também são úteis para validar modelos conectando teorias e experimentos, e obter parâmetros físicos do sistema. Na próxima seção será detalhada uma das técnicas de simulação computacional usada para modelar sistemas compostos por muitas partículas clássicas interagindo dinamicamente, chamada Dinâmica Molecular.

3.2. Simulação por Dinâmica Molecular (MD)

De forma geral, simulações computacionais se estabeleceram em parceria com experimentos na descoberta de princípios fundamentais por trás do comportamento de materiais. Dentre a variedade de técnicas disponíveis para modelagem em nível atômico-molecular como Monte Carlo (MC) Clássico [81, 82] e seus métodos [83-85], e técnicas quânticas [86], a Dinâmica Molecular busca resolver numericamente as equações de movimento de Newton para um sistema composto de muitas partículas clássicas interagindo, por exemplo, por um potencial de pares, em intervalos de tempo definidos [82, 84, 85]. A Figura 3.10 exibe um esquema com alguns dos métodos computacionais disponíveis para diferentes faixas de tempo e dimensões espaciais, modificada da referência [87]. A dinâmica molecular está no centro da ilustração, abrangendo tempos de femtosegundos até picosegundos para sistemas com dimensões desde nanômetros até quase micrômetros. Também é exibido como a resolução de problemas da mecânica quântica (QM) é usada com entrada para outras modalidades de simulações, como *Ab Initio* de energia potencial de superfície (PES), e DFT-based QC (química quântica usando teoria de densidade funcional). Os resultados dessas técnicas

podem ainda ser usados na entrada de dados mais detalhados em outras técnicas que simulam sistemas maiores, com a mecânica molecular (MM), e a dinâmica molecular (MD), podendo ser aplicado até modelos teóricos de mecânica contínua para fenômenos macroscópicos (*Continuum mechanics*).

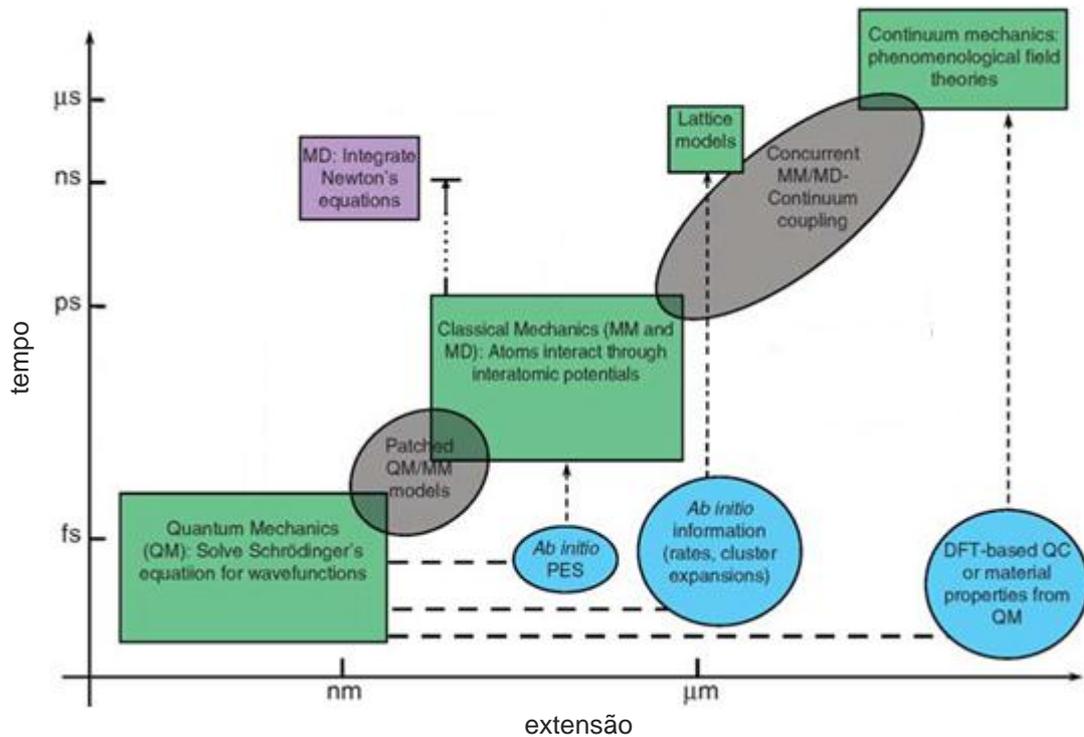


Figura 3.10. Ilustração de técnicas de simulação computacional de sistemas atômico-moleculares disponíveis para sondar intervalos de tempo e espaço distintos ^[87].

A simulação de estruturas moleculares pode ter enfoque tanto nas propriedades de moléculas, diretamente, quanto nas propriedades de um material composto por um grande número de moléculas, descartando a influência de superfícies, as chamadas propriedades *bulk* [88]. Quando o objeto de interesse são fenômenos de natureza global, afetando todo um sistema, não é necessário um sistema molecular perfeitamente modelado. Em verdade, um modelo que tenha a física essencial corretamente configurada pode ser adequado.

O objetivo da Dinâmica Molecular é estudar um sistema por sua recriação em um computador, o mais próximo da situação real, ou seja, pela simulação da dinâmica de um sistema em todos os detalhes microscópicos dentro de uma escala física de tempo relevante para os fenômenos de interesse [88].

Pode-se definir Dinâmica Molecular como a técnica pela qual se identifica as trajetórias atômicas de um sistema com N partículas em um volume V pela integração numérica da equação de movimento de Newton $\vec{F} = m \cdot \vec{a} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$, a partir da qual se tem a Equação (3.5).

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = -\nabla U = \vec{F}_i \quad (3.5)$$

Isso significa que forças surgem de mudanças na energia potencial $U = U(r_i^{3N}(t))$ agindo sobre uma partícula i , onde $r_i^{3N}(t)$ indica que a energia de uma dada partícula pode depender da posição das outras moléculas do sistema, com coordenadas $r_{i1}(t), r_{i2}(t), \dots, r_{in}(t)$ em 3 dimensões.

A conservação de energia pode ser aplicada em testes de estabilidade de esquemas numéricos para a integração das equações de movimento..

Dois esquemas computacionalmente eficientes muito populares de integração das equações de movimento dos átomos apresentadas são o algoritmo de Verlet [89] e o algoritmo de velocidade de Verlet [90], respectivamente Equação (3.6) e Equação (3.7).

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{(\delta t)^2}{m_i} \vec{F}_i(t) + O((\delta t)^4) \quad (3.6)$$

Onde $O((\delta t)^4)$ é definido como erro de truncamento local (LTE), um erro intrínseco do algoritmo.

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} [\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \delta t)] \quad (3.7)$$

A solução do algoritmo de Verlet fornece simultaneamente solução para a posição $r_i^{3N}(t)$ e para a velocidade $v_i^{3N}(t)$. O integrador de Verlet é simplório, ou seja, preserva o volume no espaço de fase, diferente de outras abordagens de integração numérica. Mais detalhes das deduções podem ser encontrados nas referências [85, 91].

Na prática, para realizar simulações de Dinâmica Molecular existem alguns parâmetros importantes que devem ser escolhidos com cuidado de acordo com o

experimento modelado: as condições de contorno (BC), as condições iniciais (IC), o cálculo das forças e a integração (explicados nos parágrafos anteriores), e o cálculo de propriedades do sistema simulado.

Os dois tipos de condições de contorno usadas com maior frequência são as condições de contorno livres (FBC) e as condições de contorno periódicas (PBC). FBC é ideal para estudar *clusters* e moléculas, enquanto PBC é adequado para estudar sólidos e líquidos em dimensões maiores, como em *bulk*. Em FBC, as N partículas de um sistema são cercadas por vácuo, e essas partículas interagem entre si, presumindo-se, porém, que estão tão distantes de qualquer outro corpo ou entidade no universo que não ocorrem interações com um ambiente externo, exceto, talvez em resposta a alguma força externa bem definida. Em PBC, literalmente se monitora o movimento das N partículas contidas na supercélula, que é cercada por réplicas periódicas infinitas da mesma supercélula, conforme Figura 3.11.

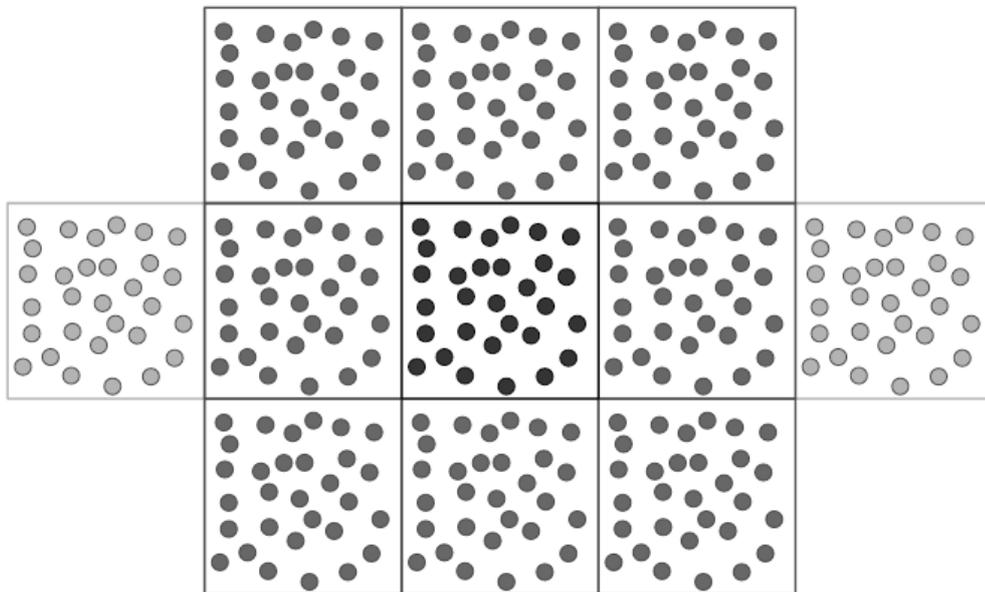


Figura 3.11. Representação de condição de contorno periódica (PBC) para um sistema bidimensional a partir de uma unidade central.

Ainda que diversas formas poliédricas, como o prisma hexagonal e outras mais complexas possam ser usadas como as unidades de espaço a serem preenchidas, a forma comumente usada para a supercélula, volume, ou domínio da simulação, é a de paralelepípedo.

Antes da escolha das condições da estrutura do material molecular usado em uma simulação de MD é necessário fornecer as condições iniciais, ou seja, a

posição e velocidade inicial das partículas, respectivamente $\mathbf{r}_i^{3N}(t=0)$ e $\mathbf{v}_i^{3N}(t=0)$. Em sólidos cristalinos é geralmente simples de gerar as condições iniciais. Já para sólidos amorfos essa etapa não é tão trivial, uma vez que se o sistema não for modelado cuidadosamente, a rede pode conter tensões que elevam o estresse do sistema. Portanto, uma estratégia usual é liquefazer uma amostra cristalina e em seguida resfriar rapidamente o líquido [92]. Para o cálculo das forças sobre as partículas de um sistema molecular em simulações de dinâmica molecular, é preciso definir os potenciais de interação entre as partículas. O potencial de interação tem relação direta com os erros inerentes de uma simulação. Outra característica importante das simulações de MD é que se o ambiente está bem determinado, em princípio todas as propriedades que estão bem colocadas na mecânica clássica e mecânica estatística podem ser calculadas e computadas dinamicamente. Na subseção seguinte será introduzido o tema dos potenciais de interação, com foco no modelo de Lennard-Jones para pares de partículas.

3.2.1. Potenciais de interação intermolecular

No campo da dinâmica molecular, os potenciais entre átomos são geralmente definidos usando funções potenciais. Isto é, as funções de determinação do potencial de uma partícula com base na sua posição relativa com respeito à sua energia dentro de um sistema. As forças resultantes sobre cada partícula são derivadas desta função potencial. Em termos matemáticos pode ser escrito de uma forma geral como na Equação (3.8).

$$\vec{F}_i = -\nabla U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.8)$$

A escolha do potencial interatômico depende da área de aplicação pretendida, e não existem, portanto, potenciais bons e ruins, e sim potenciais mais apropriados ou inapropriados para um dado problema. Exemplificando, uma alta precisão é necessária em química computacional, enquanto em ciência de materiais, com grandes sistemas de caráter coletivo sendo simulados por tempos longos, tem um ponto geralmente crítico na velocidade computacional. Portanto, na escolha de potenciais as seguintes características devem ser levadas em consideração: precisão (reprodução de propriedades de interesse o mais acurado possível), transferibilidade (tem uso no estudo de propriedades diferentes daquelas usadas

para ajustar o sistema), e velocidade de processamento computacional (cálculos rápidos com potenciais simples). A forma mais simples que pode ter um potencial de interação é entre pares. Na ausência de forças externas, o potencial pode ser representado pela soma de interações aos pares (segundo termo da Equação (3.9)).

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\mathbf{r}_{ijk}) + \dots \quad (3.9)$$

Na Equação (3.9) $r_{ij} = r_i - r_j$, $r_{ij} \equiv |r_{ij}|$, e a condição $j > i$ previne a contagem duplicada de um par de partículas. As forças agindo nas partículas são compostas por interações individuais com o restante das partículas, na forma da Equação (3.10).

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{f}_{ij} \quad (3.10)$$

Na Equação (3.10), o termo \vec{f}_{ij} é dado pela Equação (3.11).

$$\vec{f}_{ij} = -\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

Pela terceira lei de Newton, $\vec{f}_{ji} = -\vec{f}_{ij}$.

Podem-se ter potenciais que calculem interações entre muitos corpos não ligados pela adição de mais termos, com mais que pares de átomos, chamados *many-body potentials* (terceiro termo da Equação (3.9)). Existem também outros potenciais que levam em conta interações intramoleculares, como força de ligação, ângulo de dobramento e de torção de cadeias moleculares, podendo incluir junto deste termos ainda as interações intermoleculares. Alguns desses potenciais são os potenciais de Tersoff [93, 94] e Brenner (Rebo/Airebo) [95]. Um exemplo importante de aplicação dos potenciais mais complexos é o estudo de cadeias de polímeros [96] e propriedades intrínsecas e específicas de sistemas proteicos [19, 97]. Para moléculas, alguns grupos de átomos são modelados como uma entidade única, em um procedimento chamado *coarse-graining*. Por exemplo, para polímeros, um potencial de *coarse-graining* popular é o potencial de FENE (*bead-spring*) [98]. Entre os potenciais interatômicos mais simples, entre pares de partículas, ditos potenciais

fenomenológicos, podem ser citados, por exemplo, o potencial de Morse, e o mais simples e bem conhecido potencial de Lennard-Jones (LJ), que será descrito na subseção seguinte.

3.2.1.1. Potencial de Lennard-Jones

Um par de átomos neutros, ou moléculas, está sujeito a duas forças distintas nos limites de separação longo e curto: uma força atrativa de longo alcance (força de van der Waals, ou força de dispersão), e uma força repulsiva de curto alcance (o resultado da sobreposição de orbitais, conhecida por repulsão de Pauli, do princípio de exclusão de Pauli). Um modelo matemático simples que representa o comportamento descrito é o potencial de Lennard-Jones (também conhecido por potencial L-J, potencial 6-12 ou ainda potencial 12-6). Este foi proposto em 1924 por John Lennard-Jones. O potencial de Lennard-Jones é apresentado na forma da Equação (3.12).

$$u_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.12)$$

Na Equação (3.12), ε é a profundidade do poço potencial (energia de coesão do sistema) e σ a distância (finita), próxima da qual o potencial entre as partículas é zero, e r_{ij} é a distância entre as partículas i e j . Em simulações de MD, ε governa a força das interações e σ define a escala de distância, e são escolhidos para se ajustarem a certas propriedades físicas do sistema modelado, geralmente coesão e densidade. O termo proporcional a r_{ij}^{-12} , dominante em curtas distancias, descreve a repulsão (princípio de Pauli), enquanto o termo proporcional a r_{ij}^{-6} , dominante em longas distancias, descreve atração (dipolo-dipolo). Os termos elevados às potencias 12 e 6 facilitam/aceleram a computação das forças. As forças interatômicas \vec{F}_i obtidas a partir do potencial de LJ tem a forma da Equação (3.13).

$$\vec{F}_i = \frac{48\varepsilon}{r_{ij}^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \vec{r}_{ij} \quad (3.13)$$

As funções potenciais de LJ tem alcance de interação infinito. Na prática, um raio de corte r_{cut} é estabelecido e as interações entre átomos separados por uma

distância maior que r_{cut} são geralmente ignoradas. Usa-se um valor de r_{cut} suficientemente grande para que o erro de ignorar essas contribuições possa ser pequeno. Existe uma razão para isso: o número de interações entre pares cresce com N^2 , onde N é o número de partículas no sistema. Contudo, para um raio de corte finito, o número de interações estarão limitadas dentro de uma esfera de raio de corte r_{cut} .

No primeiro passo de uma simulação, uma lista de vizinhos próximos é criada, dentro de um raio compreendendo o raio de corte r_{cut} mais uma fina camada, a fim de evitar que a lista com todos os átomos seja relida a cada passo, o que economiza consideravelmente o tempo de computação. Nos passos imediatamente seguintes somente os pares aparecendo na lista tem suas forças medidas.

Algumas vezes, é conveniente trabalhar com unidades adimensionais, ou unidades reduzidas. Usar esse tipo de unidade nas simulações possibilita: 1) trabalhar com valores numéricos da ordem de unidades, ao invés dos valores pequenos tipicamente associados à escala atômica; 2) a simplificação das equações de movimento pelo uso de parâmetros que definem um modelo em unidades; e 3) escalonar resultados para uma diversidade de classes de sistemas descritos por um mesmo modelo. Em simulações usando o potencial de Lennard-Jones, o sistema mais apropriado de unidades adota σ , m e ε , respectivamente, como unidades de comprimento, massa e energia. Isso é apresentado na Tabela 3.2, que também mostra outras grandezas nas suas formas reduzidas.

Tabela 3.2. Parâmetros usados em simulações de dinâmica molecular apresentados na sua forma reduzida adimensional, com as relações que escalonam as grandezas em função de σ , m e ε .

Grandeza física	Unidade reduzida	Relações para obter forma reduzida adimensional
Massa (m)	m	-
Distância (r)	σ	$r^* = r/\sigma$
Energia (E)	ε	$E^* = E/\varepsilon$
Tempo (t)	$\tau = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$	$t^* = t/\tau$
Velocidade (v)	σ/τ	$v^* = v\tau/\sigma = v(\varepsilon/m)^{1/2}$
Densidade (n)	m/σ^3	$n^* = n\sigma^3/m$
Pressão (P)	ε/σ^3	$P^* = P\sigma^3/\varepsilon$
Temperatura (T)	ε/k_B	$T^* = k_B T/\varepsilon$

Para colocar em prática todas as etapas descritas nas seções dedicadas às simulações por dinâmica molecular, um programa simples de MD poderia ser montado, usando linguagens de programação variadas, como C, C++, Fortran, Matlab e Python [99]. Felizmente, atualmente se dispõe de uma série de códigos de programação na forma de programas voltados para aplicações e resolução de sistemas específicos, que em grande parte são de livre distribuição. A próxima subseção tratará de um desses programas gratuitos para processamento rápido de simulações de MD, e ainda de um programa disponível para a visualização e análise dos dados gerados nas simulações.

3.2.2. Construção, processamento e análise de simulações atomísticas

As simulações computacionais acompanham a evolução tecnológica dos computadores, com mais memórias e processadores mais potentes, e no processamento de quantidades massivas de dados com o uso de paralelismo em OpenMP, ou MPI, e em unidades gráficas de processamento (GPU) [100, 101]. Hoje, pacotes avançados de simulação mais acessíveis a usuários não especialistas estão se tornando cada vez mais comuns [91]. Para criar os domínios, entradas, condições de contorno e demais condições desejadas para as simulações serem processadas, existem códigos e programas disponíveis para facilitar essa tarefa. Alguns dos códigos mais usados são LAMMPS [102], DL POLY [103], Moldy [104], IMD [105], e alguns códigos com foco biomolecular, como NAMD [106] e Gromacs [107]. CHARMM [108] e AMBER [109] são códigos pagos potentes tidos como padrão em biologia. Para a visualização e análise dos dados existem alguns programas específicos para Dinâmica Molecular como Ovito [110, 111], VMD [112], e Openstructure [113].

Nesta subseção, serão brevemente apresentados o código de processamento paralelo de informações massivas chamado LAMMPS [102] e o programa de visualização e análise de imagens de MD Ovito [110, 111], usados no desenvolvimento deste trabalho.

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [102] é um código de dinâmica molecular que permite modelar o comportamento de partículas em estados distintos. É possível modelar sistemas atômicos, poliméricos, biológicos, metálicos, etc, usando diferentes tipos de campos de força e condições

de contorno. O código integra numericamente as equações de movimento de Newton para um conjunto de átomos, moléculas, ou partículas que interagem entre si por forças de longo e curto alcance, através de um potencial interatômico. Para aumentar a eficiência computacional o código aplica o método de verificação da lista de vizinhos. No âmbito da computação paralela, LAMMPS usa técnicas de decomposição espacial para dividir o domínio da simulação em pequenos domínios tridimensionais, que são em seguida atribuídos a processadores diferentes, para que sejam processados paralelamente. Através da técnica MPI (*Message Passing Interface*), os processadores podem comunicar-se eficientemente. O LAMMPS também possibilita ao usuário opção de comandos que permitem o uso de GPUs no processamento das simulações.

Através de seu domínio na internet [114], o código LAMMPS fornece detalhes e exemplos de cada um dos sistemas e os comandos necessários para executar cada etapa de uma simulação de MD. Ele permite ainda comunicação com outros métodos computacionais, como Monte Carlo e *ab initio*, além de também possibilitar entrada de dados de outros códigos, como CHARMM e Gromacs. A entrada dos dados para as simulações se dá por arquivos de texto que devem ser elaborados linha por linha na ordem de acontecimentos da simulação. Modelos para diversos sistemas básicos com diferentes potenciais, como LJ e FENE, são disponibilizados com o programa.

Ovito (*Open Visualisation Tool*) [111] é um programa gratuito voltado à visualização e análise de dados de simulações atômicas, compatível com os arquivos de saída gerados pelo LAMMPS. Esse programa traduz os dados crus (*raw data*) de coordenadas atômicas em representações gráficas, que permitem interpretar átomos, moléculas e sistemas de forma visual e simples. A Figura 3.12, disponível na página do programa [111], exibe um exemplo de uma sequência de funções que podem ser aplicadas na análise de uma rede. Outras funções disponíveis são a seleção de partículas individualmente com o mouse ou por funções definidas pelo usuário (também se pode calcular propriedades definidas nas funções), histogramas, gráficos de dispersão, vetores de deslocamento, alta capacidade de renderização, geração de imagens e vídeos em alta resolução. Neste trabalho, essas e outras funções do Ovito foram usadas na visualização, análise e interpretação das simulações.

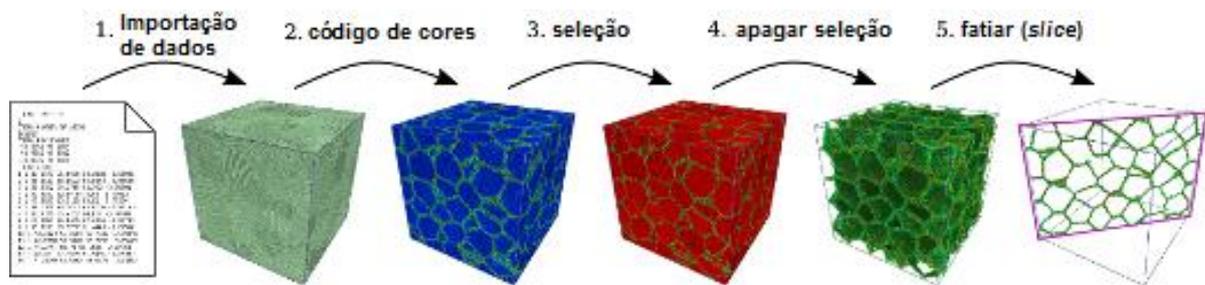


Figura 3.12. Exemplo de funções usadas na análise de um sistema atomístico em uma sequência de passos de 1 a 5, desde a leitura dos dados até a visualização de uma fatia de interesse mostrando somente partículas de interesse do usuário^[111].

3.2.3. Simulação por MD da irradiação iônica de sólidos

Ao longo dos anos, simulações por Dinâmica Molecular foram usadas para estudar a irradiação de sistemas distintos sob diferentes condições de irradiação. Podem ser citados trabalhos simulando a irradiação de metais [115-117], semicondutores [118] e polímeros [24, 75, 119], sólidos cristalinos [120] e amorfos [121, 122] usando elétrons [17], íons [21], nanopartículas [123] e *clusters* [124] como fontes de energia para os efeitos estudados nas simulações. As primeiras simulações computacionais para estudar os efeitos da irradiação iônica de sólidos usaram modelos de aproximação de colisões binárias (BCA), aplicáveis para os efeitos de colisões nucleares. Porém, esses modelos não avaliam mudanças nas propriedades do material irradiado. Quando a irradiação iônica de materiais passou a ter aplicações na ciência de materiais, as simulações por MD surgiram como uma importante ferramenta computacional na simulação dos efeitos da irradiação em materiais [125]. Uma das primeiras aplicações do método foi a contribuição de Vineyard, em 1960, que aplicou a dinâmica molecular no estudo dos processos de interações primárias em metais [126].

As simulações de MD que priorizam modelagens de propriedades moleculares mais realistas, considerando nos potenciais forças de interações intra e intermoleculares, usam em geral volumes de simulação reduzidos, devido ao elevado custo computacional. Por outro lado, trabalhos usando simulações com potenciais de interação fenomenológicos simples e mais rápidos de processar permitem realizar uma quantidade maior de simulações, com milhões de partículas em volumes maiores. Muitos trabalhos com simulações por MD modelando esses sólidos moleculares simples já foram realizadas no estudo dos efeitos induzidos pela

interação de íons rápidos com sólidos [12, 13, 127-131]. A próxima subseção tratará de simulações por dinâmica molecular em filmes de polímeros, a fim de contextualizar a investigação desempenhada neste trabalho dentre os modelos de sistemas existentes.

3.2.3.1. Simulação por MD da irradiação iônica de filmes de polímeros

Sabe-se pelos estudos experimentais apresentados na seção anterior que a morfologia dos defeitos de superfície produzidos em polímeros irradiados com íons pesados de alta energia varia com o poder de freamento, o ângulo de irradiação, condições e propriedades do material irradiado, e com o estado de carga do íon incidente. Contudo, existem poucos trabalhos usando simulações por MD para modelar a irradiação de polímeros com íons de alta energia. Alguns trabalhos usaram simulações por MD para estudar os efeitos moleculares induzidos em polímeros, como quebra de cadeias e reticulação, irradiados com *clusters* [124] e partículas alfa e gama [132]. Para irradiações com íons, encontra-se na literatura trabalhos que modelam a irradiação iônica de polímeros usando íons de energia cinética desde alguns eV até poucos keV em sistemas pequenos, com cerca de dezenas de milhares de partículas [133-135]. Para o estudo por MD dos diferentes fenômenos e efeitos induzidos pela irradiação de polímeros com íons de alta energia, volumes de simulação maiores são necessários para que energia perdida pelo íon possa ser dissipada e os fenômenos e mecanismos coletivos possam ser avaliados. Fenyö publicou o primeiro artigo usando MD para estudar a irradiação iônica de alta energia de um sólido orgânico, com foco no rendimento do *sputtering* [20]. O sólido era formado por moléculas interagindo pelo potencial de LJ. Nesse estudo, foi usado, para modelar a entrega de energia da trilha iônica para o alvo, uma região cilíndrica com partículas altamente energizadas, que se assumiu expandir a partir de um determinado instante. Ao longo dos anos seguintes, outros trabalhos foram desenvolvidos a partir desse modelo de “trilha” na investigação, tanto do próprio modelo, quanto de sua aplicação no estudo de efeitos induzidos em sólidos atômicos e moleculares [9, 10, 13, 130], orgânicos [127], gases [122], e em polímeros [21, 119]. Em 2002, Bringa e colaboradores compararam resultados experimentais de filmes de polímeros irradiados com íons pesados de alta energia com simulações por MD de um sólido molecular de LJ com os parâmetros principais

escolhidos para que cada partícula do sólido representasse um monômero. A parte da energia transferida por unidade de comprimento ao longo da trajetória do íon incidente que é efetivamente convertida em movimento atômico é apresentada como dE/dx_{eff} . Variações nas dimensões da cratera e dos efeitos induzidos na superfície do filme para diferentes dE/dx foram comparadas entre experimento e simulação. A Figura 3.13 mostra a correlação encontrada para os diferentes dE/dx testados.

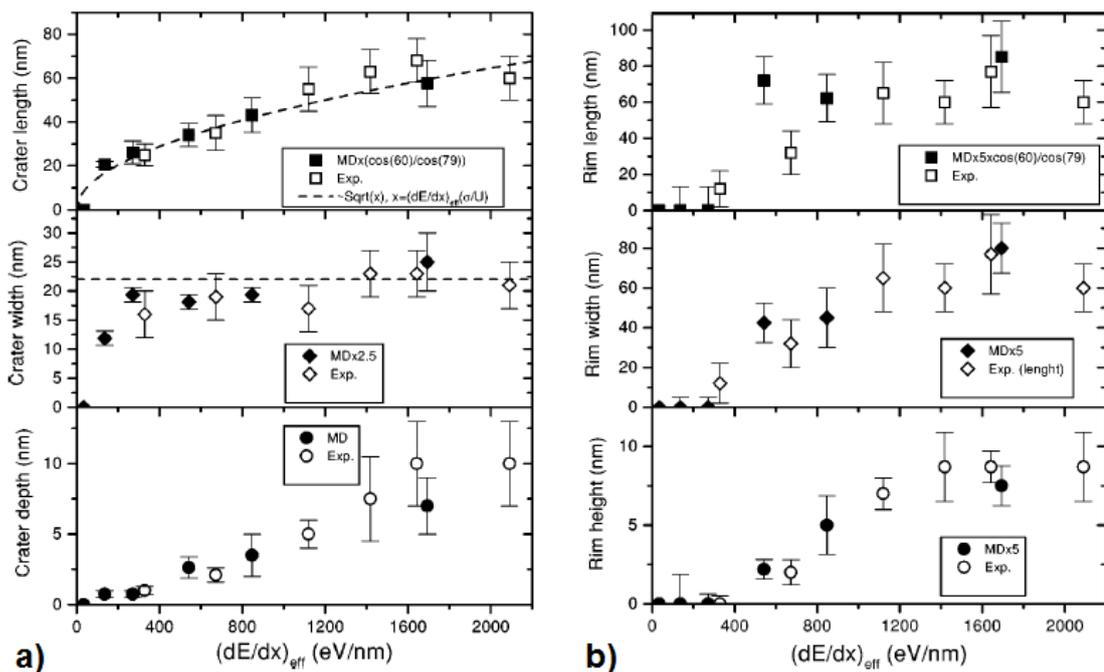


Figura 3.13. Dimensões da a) cratera e b) rim em função do dE/dx_{eff} . Os resultados de MD são para ângulo de irradiação de 60° , $U=0,5$ eV, $\sigma = 5$ Å, e um raio da trilha de 2σ , e $dE/dx_{eff} = 0,2(dE/dx)$. O fator usado no primeiro gráfico de a) e de b) corrige a diferença entre o ângulo experimental de 79° e o usado nas simulações de 60° .

Uma vez que foi encontrada boa correlação qualitativa para os diferentes dE/dx testados entre os resultados do sistema proposto por Bringa, o mesmo padrão de sólido molecular de LJ e o conceito de região cilíndrica aquecida foram inicialmente usados nas simulações deste trabalho. Contudo, aqui o objetivo foi avaliar o desempenho de simulações por MD com outra finalidade. Baseando-se em dados experimentais para polímeros irradiados com íons de alta energia, foi investigada a influência do confinamento espacial em uma dimensão do sólido molecular irradiado na indução de *sputtering*, e nas dimensões das crateras e protuberâncias geradas. Detalhes da infraestrutura usada e da metodologia aplicada estão descritos na próxima seção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 exibe o fluxo de trabalho usado nas simulações computacionais por dinâmica molecular. Fundamentalmente, as etapas deste trabalho foram: 1) a construção do sistema (sólido molecular e trilha iônica) pela escolha das condições iniciais, das condições de contorno e do tipo de interação entre as moléculas (potencial interatômico); 2) a inserção da fonte de perturbação no sólido através do caminho do íon e a subsequente liberação de energia pela execução das simulações; 3) a relaxação do sistema até o equilíbrio; e 4) a análise das mudanças induzidas nas propriedades do sólido durante e após a perturbação. Foram realizados dois grupos de simulações: nas primeiras séries de simulações foram usados sólidos cristalinos, que posteriormente, foram substituídos por sólidos amorfos, de mesmo volume total. Detalhes da metodologia usada para montar essas simulações serão descritos nas seções a seguir.

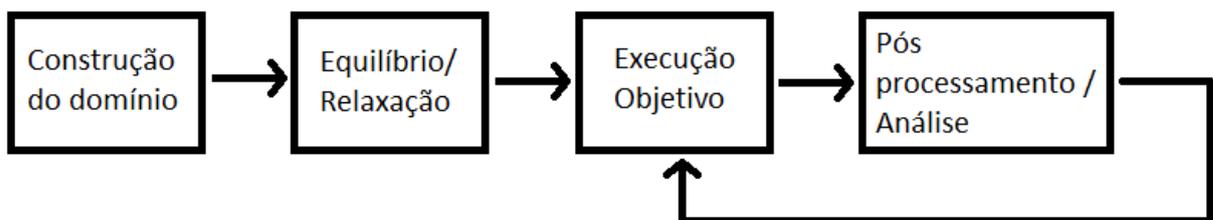


Figura 4.1. Diagrama de fluxo empregado na execução de uma simulação de MD.

A infraestrutura de *hardware* do laboratório de alto desempenho da PUCRS (LAD) foi utilizada para processar as simulações de dinâmica molecular em um conjunto de computadores interligados por uma rede de comunicação em um único domínio administrativo, chamado *cluster*. Especificamente, utilizou-se o *cluster* Cerrado [136], uma *enclosure* Dell PowerEdge M1000e com 26 *Blades* Dell PowerEdge M610 e A620. Cada máquina possui dois processadores Intel Xeon Six-Core E5645 2.4GHz Hyper-Threading e 24GB de memória, totalizando 12 núcleos

(24 threads) por nó e 192 núcleos (384 threads) no cluster. Os nós estão interligados por 2 redes Gigabit-Ethernet chaveadas e 2 redes InfiniBand (para comunicação entre os nós) [136]. Para montar os ambientes da simulação foi escolhido o código LAMMPS [102, 114], usando o padrão de troca de mensagens e bibliotecas MPI (Message-Passing Interface) [100]. A visualização e parte das análises dos sólidos moleculares gerados foram possíveis através da ferramenta de livre acesso Ovito (Release 2.4.2) [111]. As duas últimas ferramentas apresentadas, LAMMPS e Ovito, são gratuitas e têm *download* disponível em suas respectivas páginas na internet. O computador no qual foram feitas as análises das simulações foi um PC Dell, modelo XPS com processador Core i7, 16 GB de memória RAM, 1 TB de disco rígido e placa de vídeo dedicada de 1 GB de memória. Além disso, dois discos rígidos (HD) externos, cada um com capacidade de armazenamento de 4 TB, foram usados para arquivar os dados das simulações desempenhadas neste trabalho. Esse aparato de informática conferiu às simulações altas velocidades de processamento e grande capacidade de pós-processamento, análise e armazenamento dos dados gerados.

As seções a seguir irão explorar as nuances metodológicas de cada etapa mencionada para poder correlacionar com coerência os resultados das simulações com dados de experimentos e também com modelos teóricos.

4.1. Condições de entrada iniciais e trilha iônica

Para simular filmes finos de diferentes espessuras se definiu como seriam variadas as espessuras do filme e do substrato em relação ao volume total simulado. Devido as limitações do modelo molecular simplista com partículas interagindo pelo potencial de Lennard-Jones, as moléculas do sólido eram as mesmas e interagem pelo mesmo potencial nas regiões do filme e do substrato.

Como o alcance projetado de íons pesados com energias na faixa de MeV em PMMA ultrapassa com facilidade espessuras de dezenas de nanômetros, usadas aqui, antes de atingir com o substrato (Figura 3.2). Logo, a espessura do filme foi considerada como o comprimento da trilha iônica modelada no sólido, enquanto os demais átomos abaixo do plano delimitado pelo alcance do feixe na direção z representam o substrato, conforme mostra a Figura 4.2.

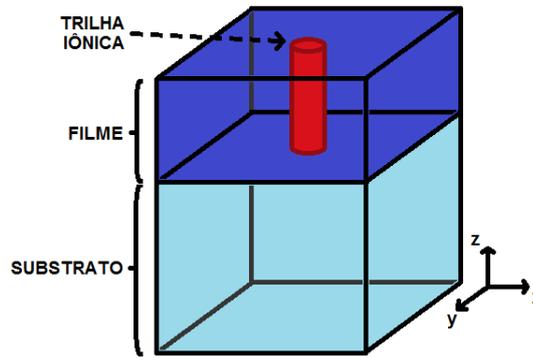


Figura 4.2. Representação esquemática dos volumes compreendidos pelo filme e pelo substrato, dentro do domínio da simulação, tendo a trilha iônica como referência.

O próximo passo foi decidir os limites do volume inicial do sólido, principalmente na direção z , se aumentaria com o aumento da espessura do filme ou não. Hipóteses foram testadas pela medida dos tempos de processamento de uma simulação versus o tamanho da caixa "C", e concluiu-se que é mais otimizado manter constante o volume absoluto do domínio simulado (a "caixa" de simulação) e variar concomitante e proporcionalmente, de forma inversa e direta, as espessuras do filme " h " e do substrato " s ", conforme apresentado na Figura 4.3. Manteve-se a caixa constante de modo que sempre $C=h+S$, isto é, filmes finos tem substrato mais grosso que filmes grossos.

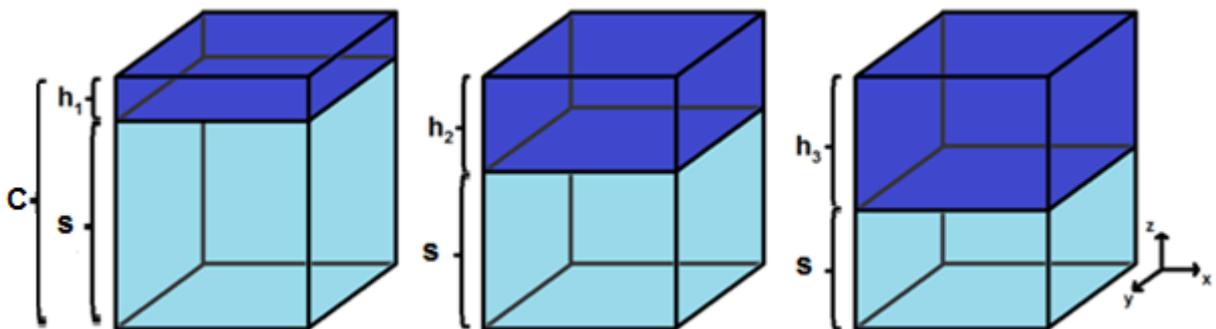


Figura 4.3. Volume de simulação dividido em filme h e substrato s . O filme é apresentado na região superior da caixa com espessura h , onde $h_1 < h_2 < h_3$.

Os valores iniciais definidos para o tamanho da caixa foram, a partir do centro da caixa, $\pm 50d$ nas direções x , y e z (condições de contorno não periódicas em z), onde para o sistema proposto o parâmetro de rede $d \approx 1,6\sigma$, e $\sigma = 0,5 \text{ nm}$. Portanto, na prática, a dimensão total da caixa foi de cerca de $160 \times 160 \times 160 \sigma^3$, ou $80 \times 80 \times 80 \text{ nm}^3$. Nas faces das direções x e y foi colocada uma camada termostática de

Langevin de espessura 1σ a fim de amortecer possíveis ondas de choque originadas da região da trilha .

A trilha iônica das simulações, que define a espessura do filme, foi inserida no volume de simulação na forma de um cilindro composto de partículas iguais às do sólido inicial, as quais foram dadas altas temperaturas. Esse cilindro simula a porção da energia depositada na parte central na forma de movimento atômico, como usado em outros estudos [9-11, 13, 14]. O raio do cilindro r_{cyl} é dado em unidades σ e a temperatura T^* em unidades reduzidas de LJ. A quantidade de energia eletrônica depositada ao longo do caminho do íon no material que se converte em movimento atômico (dE/dx_{eff}) é estimada em isolantes entre 10% e 40% do dE/dx [122, 137]. Conforme estimado em experimentos em polímeros e sólidos de gás condensado [21], usou-se aqui o valor de 20%.

Para estimar o dE/dx_{eff} das trilhas simuladas a diferença entre a soma das energias das partículas do sólido entre os passos 0 e 200 ($t \sim 0,4 ps$), foi dividida pelo comprimento L do cilindro em nanômetros, ou seja, $dE/dx_{eff} = (E_{200} - E_0)/L$, onde E é a soma das energia cinética e potencial. Em termos práticos, foi gerado inicialmente um cilindro perfeitamente simétrico, em uma simulação fora da caixa do sólido molecular. Às partículas do cilindro foram dadas energias cinéticas, conferindo uma temperatura ao cilindro, pela relação $3/2k_B T$, onde k_b é a constante de Boltzmann, com as direções de movimento aleatórias. Os valores da temperatura eram obtidos de uma rampa com início em $T_{ini}^* = 0,10$, em um passo inicial zero, até um valor $T_{final}^* = T^*$, até um passo desejado. Portanto, para conferir ao cilindro essa distribuição de temperaturas foi usado o passo 200, instante no qual uma porção da energia cinética de algumas partículas havia sido transferida em energia potencial. Como exemplo, a energia dada a cada uma das 4368 partículas de um cilindro de $r_{cyl} = 6\sigma$ e $T^* = 25$, usando os valores $\sigma = 0,5 nm$ e $\varepsilon = 0,07 eV$, um foi em média 2,6 eV, ou $T \sim 20000 K$. Para esse cilindro o dE/dx_{eff} foi estimado em 0,72 keV/nm. A Figura 4.4 mostra em escala de cores as energias cinética (KE) e potencial (PE) em unidades de LJ nos passos 0 e 200, e as respectivas distribuições das energias em cada *dump* para $r_{cyl} = 6\sigma$ e $T^* = 25$. Com a capacidade computacional disponível foi possível realizar um estudo sistemático com raios da trilha muito maiores que o valor mais realista $r_{cyl} = 2\sigma$ usado em simulações antigas. Em razão disso, neste trabalho se explorou raios r_{cyl} de até 8σ .

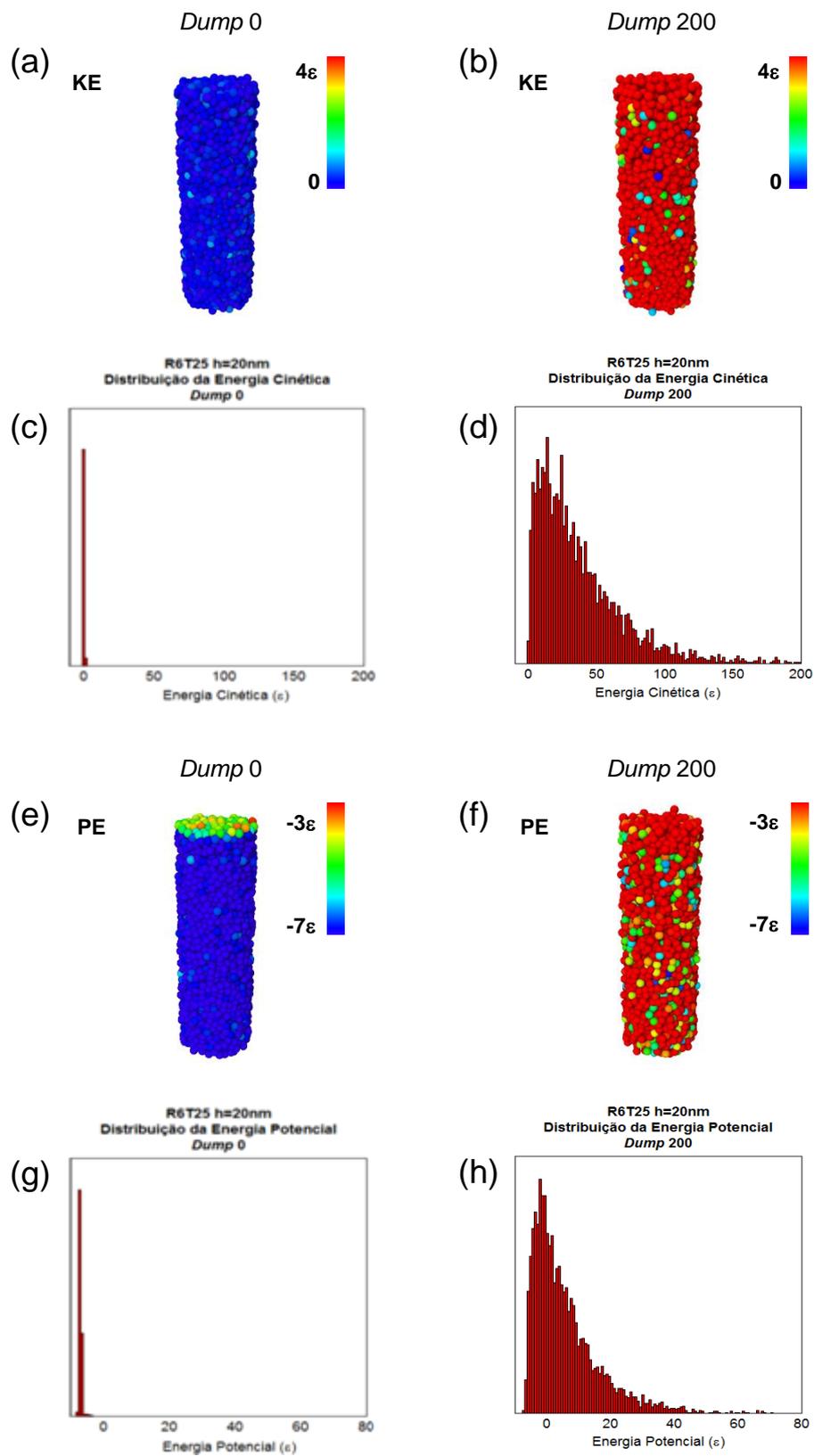


Figura 4.4. Evolução temporal da distribuição das energias (a-d) cinética (KE), e (e-h) potencial (PE) das partículas de um cilindro de raio $r_{cyl} = 6\sigma$, e temperatura $T^* = 25$, entre os dump 0 e 200 ($t \sim 0,4$ ps). Para cada partícula dos cilindros, a escala de cores de (a) e (b) indica valores de KE entre 0 e 4ϵ , e a escala de cores de (e) e (f) indica valores de PE entre -7ϵ e -3ϵ .

A Figura 4.5 mostra uma imagem de vetores de deslocamento das partículas da trilha desde sua posição de origem até o *dump* 200 para as mesmas condições de r_{cyl} e T^* .

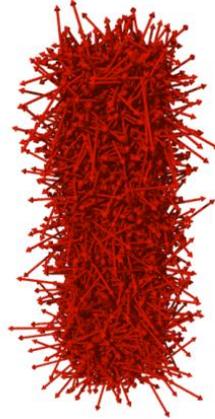


Figura 4.5. Vetores com escala aumentada em 10 vezes indicam o deslocamento dos átomos da trilha entre o *dump* 0 e o *dump* 200 do cilindro de raio $r_{cyl} = 6\sigma$, e temperatura $T^* = 25$. Evidencia-se a aleatoriedade das direções das velocidades das moléculas da trilha.

O cilindro, no passo 200, foi então colocado no centro do plano xy junto à face superior da caixa e o tempo da simulação zerado em $t = 0$, desde a superfície até uma profundidade igual a espessura h do filme, conforme ilustrado na Figura 4.2. A partir desse instante o sistema era “liberado” para evoluir e dissipar a energia da trilha, até o passo 100000-200000, quando a energia havia sido dissipada e não havia mais mudanças na topologia da cratera, nem no *sputtering*.

4.1.1. Simulações em sólidos cristalinos

O processo de construção do domínio, ou volume do sólido, envolve a determinação das posições dos átomos, levando em conta a organização da microestrutura desejada assim como a alocação de cada posição a um dado elemento (átomo). A organização dessas moléculas é mais fácil em configuração de rede cristalina, com espaços entre os átomos conhecidos. Pode-se tratar com monocristais ou policristais. Normalmente nesta etapa, se atribuem as condições de contorno, podendo ser periódicas ou não em cada uma das direções da simulação (x, y, z). A escolha do tamanho do domínio deve ter como limitador o fenômeno de

interesse, que deve ter comprimento característico menor que o comprimento do domínio.

No caso das amostras cristalinas, os átomos foram arranjados em um sólido de estrutura cúbica de face centrada (CFC), e com condições de contorno periódicas (PBC) em x e y , e condições de contorno livres (FBC) em z . Para um sólido de LJ de baixa temperatura T , com $r_{cut} = 2,5\sigma$, o módulo de elasticidade, também referido como *Bulk modulus* é $B = 75 \varepsilon / \sigma^3$ [21]. Foram usados um número N de $\sim 4 \times 10^6$ átomos interagindo aos pares pelo potencial de Lennard-Jones, Equação (4.1), com parâmetros ε (governa a força das interações) e σ (define a escala de distância),

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \text{ se } r \leq r_{cut} \quad (4.1)$$

$$u_{LJ}(r) = 0, \text{ se } r > r_{cut}$$

A fim de aumentar a eficiência computacional, a cada intervalo de poucos passos as listas de vizinhos eram construídas, usando uma camada de $0,3\sigma$ além do r_{cut} . Assim, embora o modelo seja muito simplista para um polímero real, o potencial de LJ tem a vantagem de as equações de movimento, e, portanto todos os resultados dimensionais, poderem ser relacionados e escalonados com ε e σ .

Como dados experimentais de filmes finos poliméricos irradiados com íons pesados de alta energia foram usados para comparar com os resultados das simulações, os parâmetros de entrada das propriedades do sólido foram escolhidos para o material exibir comportamento próximo ao de polímeros como o PMMA. Tipicamente, em polímeros o tamanho típico para σ é $3,5 - 5 \text{ \AA}$ [84]. A energia coesiva de um polímero é um pouco mais difícil de definir devido às distintas ligações (as intramoleculares são covalentes e as intermoleculares de van der Waals). Além disso, a orientação e o emaranhamento da cadeia também influenciam na energia necessária para desfazer ligações. A energia média de coesão U é considerada igual a energia de sublimação do material, que conforme experimentos é proporcional ao *Bulk modulus*. Todas as amostras governadas pelo potencial de LJ tem energia coesiva $U \approx 8\varepsilon$, sem grande diferença entre sólidos cristalinos ou amorfos. Uma estimativa simples referencia $U \approx 0,5 \text{ eV/monômero}$. Portanto, os parâmetros que governam o potencial de LJ foram aqui definidos $\sigma = 5 \text{ \AA}$, assumindo uma energia de ligação igual a $\varepsilon = 0,07 \text{ eV/partícula}$. Dessa forma, as partículas do

sólido representam de maneira aproximada monômeros. A Tabela 4.1 traz valores de entrada para a simulação, m , ε , σ , e n .

Tabela 4.1. Parâmetros básicos de entrada para as simulações.

Parâmetro	Valores
Massa (m)	$1,66 \times 10^{-22} g = 100u$
Épsilon (ε)	$0,07 \text{ eV} = 1,12 \times 10^{-20} J [kg \text{ m}^2 / s^2]$
Sigma (σ)	$5 \text{ \AA} = 5 \times 10^{-10} m$
Densidade (n)	$1,0675 / \sigma^3 = 0,00854 \text{ \AA}^{-3} = 1,42 g / cm^3$

A massa m das partículas nas simulações muda a escala de tempo, que para a massa e os valores de épsilon e sigma da Tabela 4.1 é $\tau \sim 1,9 \text{ ps}$.

A fim de extrapolar limites experimentais e físicos e compreender o comportamento das simulações nas condições propostas, muitas combinações de r_{cyl} e T^* (ou seja, diferentes densidades de energia) foram usadas para simular a evolução do sistema após a perturbação gerada pelos íons. Em trabalhos anteriores esses parâmetros também foram variados [9, 10, 21, 122], porém nenhum desses estudos teve foco na influência da espessura dos materiais na magnitude de defeitos como neste trabalho. O Quadro 4.1 mostra todas as condições simuladas em cada combinação de r_{cyl} e T^* testada para o caso do sólido cristalino. Para a maioria dos casos apresentados no Quadro 4.1, diferentes simulações foram rodadas, mudando a distribuição das velocidades na trilha. Também, o centro da cratera foi ligeiramente deslocado, a fim de verificar variações estatísticas nos tamanhos medidos, que variaram em geral menos que 5%.

Quadro 4.1. Espessuras de filme h e combinações de r_{cyl} e T^* simuladas em sólidos cristalinos. Os parâmetros r_{cyl} e T^* são dados em unidades adimensionais de LJ.

r_{cyl}	T^*	h (nm)	r_{cyl}	T^*	h (nm)
2	100	16,0	4	25	2,5
		18,5			3,5
		23,5			5,0
		33,5			8,5
		43,5			10,0
		53,5			16,0
		63,5			18,5
		16,0			23,5
4	3	18,5	4	25	33,5
		23,5			43,5
		33,5			53,5
		16,0			16,0
4	6	18,5	8	12,5	18,5
		23,5			23,5
		33,5			33,5
		43,5			43,5
		53,5			53,5
		16,0			63,5
4	12,5	18,5	8	12,5	-
		23,5			-
		33,5			-
		43,5			-
		53,5			-
		16,0			-

Para inserir todos os parâmetros das simulações, foram usados arquivos de texto de entrada de dados escritos de acordo com comandos padronizados específicos do programa LAMMPS [114]. O ANEXO A traz uma entrada típica usada nas simulações de sólidos cristalinos. Nos arquivos de entrada era escolhido, por exemplo, em que intervalo seriam gerados os arquivos de saída *dump.spk.** (* representa o número do dump em passos de tempo de LJ). Pelo comando “*timestep*”, se aplicou um fator multiplicativo de τ que atribuiu um tempo real aos passos de tempo das simulações. Pela multiplicação de um passo de tempo pelo fator $0,001 \tau$ (comando “*timestep 0.001*”) foi conferido a cada passo de tempo da simulação o tempo $t \sim 0,0019 ps$, para que assim, o passo 1000 equivalesse ao tempo $t \sim 1,9 ps$, e assim por diante. Em cada arquivo de saída era impresso uma linha para cada partícula do sistema, com informações divididas em colunas, como as coordenadas x, y, z e os valores de energia potencial, energia cinética, energia total, pressão, volume e stress nas direções x, y e z. O mesmo tipo de arquivo era extraído para os passos 0 e 200 do cilindro. Os resultados contidos nos arquivos *dump.spk.** extraídos das simulações eram visualizados, pós-processados e

analisados com o programa Ovito. A seção 4.2 mostra detalhes da metodologia aplicada nas análises das simulações.

4.1.2. Simulações em sólidos amorfos

Visto que as moléculas de um material polimérico como o PMMA não se organizam numa rede cristalina, as primeiras simulações apresentavam uma modelagem pouco realista da real organização dessas moléculas. Portanto, foi também usado um sólido amorfo, uma vez que, assim, o modelo estaria ligeiramente mais próximo de um polímero. Portanto, o sólido cristalino das simulações descritas na subseção anterior foi substituído por um sólido com moléculas distribuídas aleatoriamente dentro do domínio, mantendo-se o mesmo potencial de interação de pares e os parâmetros de entrada. Para criar um sólido amorfo, foi usado um procedimento muito simples descrito por Bringa e Johnson [138]. A partir do sólido cristalino foi aplicado na rede um banho térmico de alta temperatura, muito maior que a temperatura de fusão do material, seguido de resfriamento rápido (*quench*), não instantâneo, até alcançar equilíbrio térmico mantendo a conformação amorfa. O sistema foi então relaxado a valores de stress tão baixos quanto os que se tinha no sólido cristalino. Ao final, se obteve um sólido com partículas distribuídas radialmente entre si em um sólido amorfo. As funções de distribuição radial $g(r/\sigma)$ das partículas dentro do sólido cristalino e amorfo estão próximas das recomendações do trabalho de referência [138], exibido na Figura 4.6.

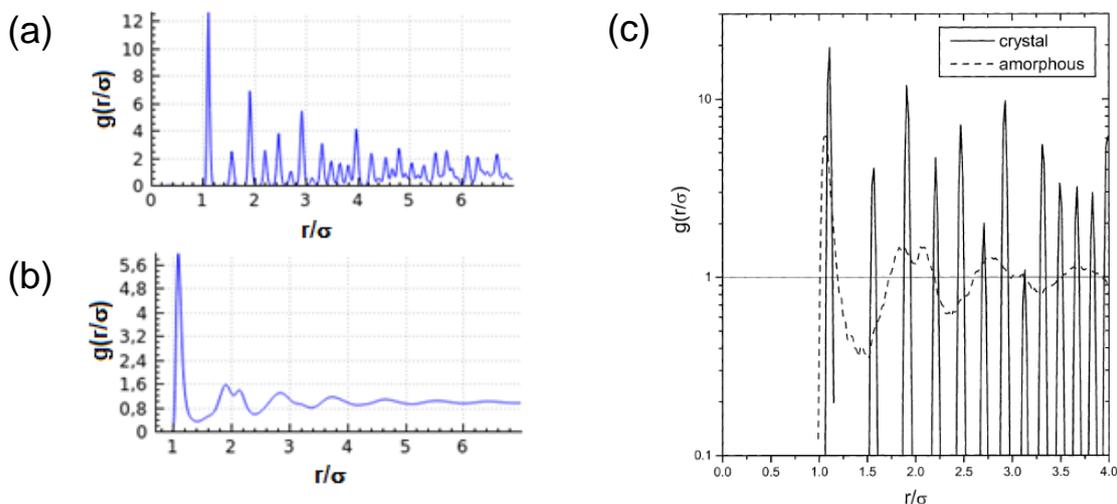


Figura 4.6. Função de distribuição radial das partículas nos sólidos (a) cristalino e (b) amorfo deste trabalho comparados com resultados do artigo de referência (c) [138].

Devido a melhoras qualitativas percebidas nas primeiras simulações com sólidos amorfos foram testadas uma variedade maior de espessuras de filme e condições da trilha se comparado às simulações com as amostras cristalinas. O Quadro 4.2 mostra todas as condições simuladas em cada combinação de r_{cyl} e T^* testada no sólido amorfo.

Quadro 4.2. Espessuras de filme h e combinações de r_{cyl} e T^* simuladas em sólidos amorfos. Os parâmetros r_{cyl} e T^* são dados em unidades adimensionais de LJ.

r_{cyl}	T^*	h (nm)	r_{cyl}	T^*	h (nm)
2	50	6,6	4	50	3,6
		21,6			6,6
3	25	2,0	6	25	11,6
		3,6			20,0
		6,6			2,0
		11,6			3,6
		20,0			6,6
		30,0			11,6
		40,0			20,0
		60,0			30,0
3	50	2,0	8	6	43,0
		3,6			60,0
		6,6			2,0
		11,6			3,6
		20,0			6,6
4	25	21,6	8	25	21,6
		2,0			2,0
		3,6			3,6
		6,6			6,6
		11,6			11,6
		20,0			20,0
		21,6			21,6
		30,0			30,0
		40,0			2,0
		60,0			3,6
		-			6,6
-	11,6				

Os mesmos procedimentos de extrair informações através de arquivos de saída *dump.spk* * foram usados para as simulações com sólido amorfos.

4.2. Análise das simulações

A análise dos resultados foi feita usando recursos do programa de visualização, pós-processamento e análise Ovito [111]. A fim de comparar e validar os resultados das simulações com resultados experimentais a metodologia aplicada na análise das estruturas formadas na superfície do filme seguiram os mesmos critérios usados para imagens de microscopia de força atômica. Essas alterações na morfologia foram, portanto, quantificadas conforme explicado na subseção 4.2.1. Além das análises quantitativas dos efeitos da dissipação da energia da região aquecida, foram estudados os mecanismos presentes e a dinâmica dos efeitos da radiação no sólido molecular ultrafino modelado.

4.2.1. Análise quantitativa e morfológica

Os efeitos resultantes das simulações nos casos do sólido cristalino e do sólido amorfo que foram quantificados estão apresentados em ordem numérica no Quadro 4.3. Os seguintes efeitos foram medidos: o diâmetro da cratera (D_c), a profundidade da cratera (C_d), o volume da região protuberante em torno da cratera na superfície (R_{im}), a altura da região protuberante (H_r), a distância entre os pontos de maior altura das regiões protuberantes (dr_1), a extensão planar da região protuberante (dr_2), o rendimento do *sputtering* ($Yield$), e a profundidade de origem das partículas ejetadas (Z_{origem}).

Quadro 4.3. Lista, em ordem numérica, dos efeitos quantificados neste trabalho.

Número	Efeito quantificado
1)	diâmetro da cratera (D_c)
2)	a profundidade da cratera (C_d)
3)	volume da região protuberante em torno da cratera na superfície (R_{im})
4)	altura da região protuberante (H_r)
5)	distância entre os pontos de maior altura das regiões protuberantes (dr_1)
6)	extensão planar da região protuberante (dr_2)
7)	rendimento do <i>sputtering</i> ($Yield$)
8)	profundidade de origem das partículas ejetadas (Z_{origem})

Para coletar 1), 2), 4), 5) e 6) foram usadas as médias das medidas de duas imagens do perfil da cratera a partir de fatias (espessura = 1,5 nm) no centro da as direções x e y. Na Figura 4.7, as regiões das fatias estão mostradas em vermelho e na imagem de perfil setas indicam cada efeito medido.

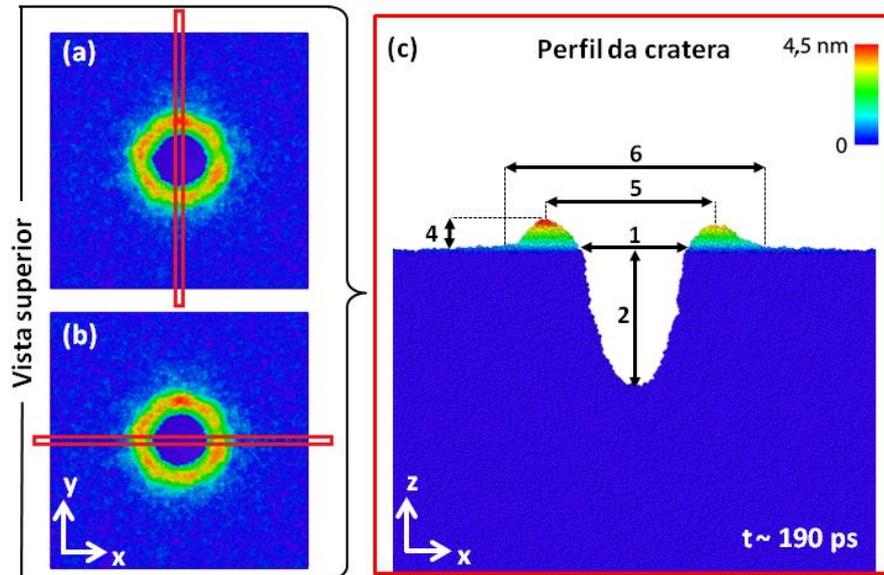


Figura 4.7. Vista superior da cratera (a, b) e do perfil da cratera (c). A escala de cores indica posição em z a partir da superfície. As linhas vermelhas em (a) e (b) delimitam as regiões das fatias no centro da cratera feitas nos eixos x e y usadas em (c). Os números em (c) indicam as medidas especificadas no Quadro 4.3.

O volume do rim (número 3 no Quadro 4.3) foi estimado do número de partículas restante acima da superfície em torno da região da cratera no passo de tempo 100000, ou $t \sim 190$ ps, conforme a Figura 4.8. A determinação do volume do *rim* depende da posição escolhida para a superfície do material. Foi necessário estimar com cautela a altura da superfície de referência para cada condição de trilha testada, pois uma pequena elevação da superfície em torno do rim foi observada com frequência. Essa elevação foi cada vez mais aparente e importante na escolha conforme se aumentava a densidade de energia depositada pelo íon, ou seja, o dE/dx_{eff} . A Figura 4.9 mostra, em uma escala de cores indicando a posição em z a partir da superfície, duas imagens em vista superior da cratera e da protuberância formadas em filmes de mesma espessura, a partir de cilindros de mesmo raio, porém com $T_{(b)}^* \sim 4T_{(a)}^*$. Fica nítida a elevação da superfície para a trilha com maior densidade de energia. A altura de corte variou entre 80σ e $81,5\sigma$.

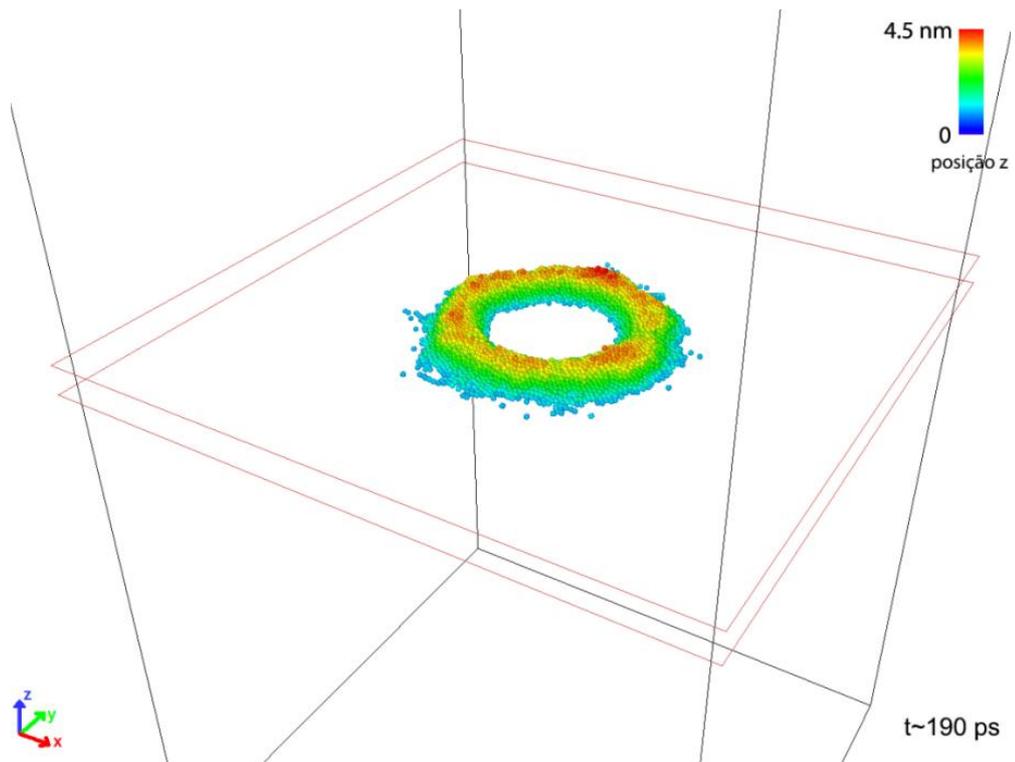


Figura 4.8. Vista em perspectiva do volume do rim dentro da caixa da simulação aos 190 ps. O rim é o material restante entre as linhas vermelhas. Abaixo da delimitação havia filme e substrato, e acima partículas ejetadas por *sputtering*. A escala de cores indica a posição na direção z a partir da superfície.

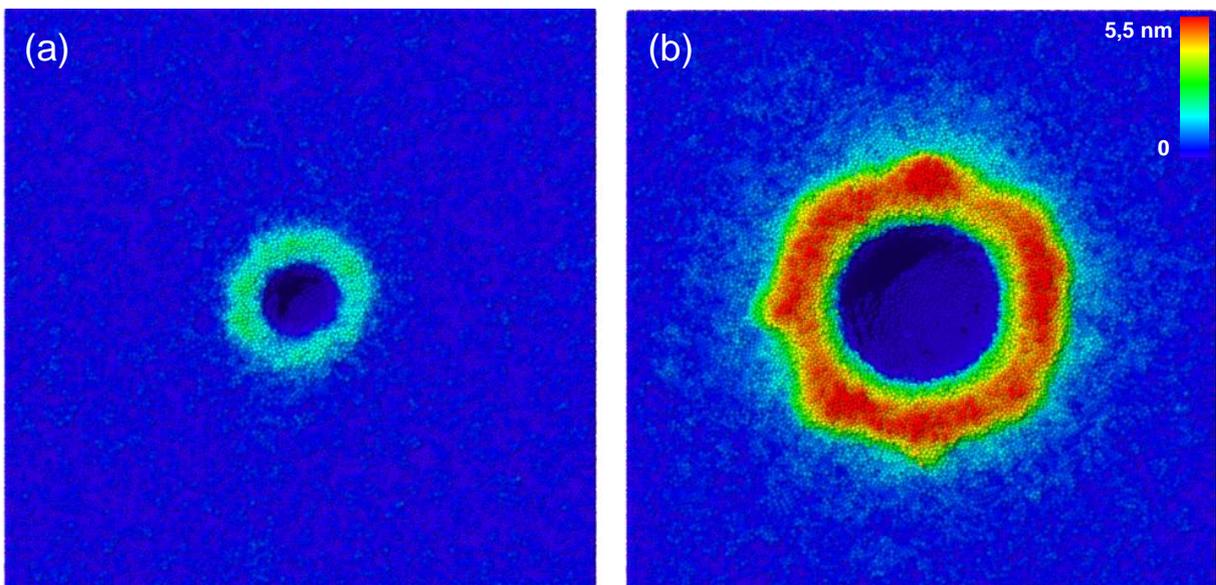


Figura 4.9. Imagens com vista superior da cratera e da protuberância gerada sobre a superfície de dois filmes de mesma espessura, a partir de cilindros com mesmo r_{cyl} , porém com $T_{(b)}^* \sim 4T_{(a)}^*$, mostrando maior elevação da superfície em torno da protuberância em (b). A escala de cores indica a posição em z das partículas a partir da superfície.

Para medidas do rendimento do *sputtering*, foi usado o número de partículas que se encontram acima da altura máxima do rim, mais o r_{cut} , ao final da simulação. Na Figura 4.8, essa região é delimitada pela linha vermelha superior. Todas as medidas quantificadas descritas nesta subseção foram feitas no *dump.spk.100000*, ~ 190 ps. Nesse passo de tempo, o rendimento do *sputtering* já estava saturado num valor máximo.

Para calcular a profundidade de origem das partículas ejetadas foram coletadas (do arquivo *dump.spk.0*) as suas posições iniciais em z. Para isso, foram usados comandos *awk* na área de *prompt*, ou terminal, do sistema operacional Linux (Ubuntu), que permitiram ordenar os átomos pelo seu *id* (número de identificação) no *dump.spk.100000* e depois separar somente as partículas de interesse das demais para então criar um novo arquivo com as posições em z dessas partículas no *dump.spk.0*, o Z_{origem} .

Para as condições de simulação do Quadro 4.1 e do Quadro 4.2, cujos resultados das quantificações melhor se ajustaram aos dados experimentais, foram realizadas três séries de simulações, a fim de incluir uma estimativa de erros às medidas. Para aumentar a variação nos resultados em cada série de simulações, os valores de aleatoriedade das velocidades foram alterados dentro do arquivo de entrada pela mudança no valor da “*seed*” no comando “*velocity*” (detalhes desse comando podem ser encontrados na página do LAMMPS [114]).

4.2.2. Análise dinâmica

Fenômenos conhecidos e esperados da irradiação de polímeros com íons de alta energia puderam ser investigados dinamicamente nas simulações através da análise de blocos de imagens separadas em intervalos de tempo curtos (a cada 1000 ou 200 *dumps*, por exemplo). Para identificar esses fenômenos, observar mecanismos e avaliar limitações do método aplicado, foram usadas ferramentas do programa Ovito, como códigos de cores para diferentes propriedades, vetores do deslocamento das partículas, e a seleção de partículas de acordo com a análise realizada. Como exemplo, a Figura 4.10 mostra uma sequência de seis imagens em instantes diferentes (tempos indicados) na evolução do sistema com as cores das partículas escalonadas pela energia cinética (KE) das partículas.

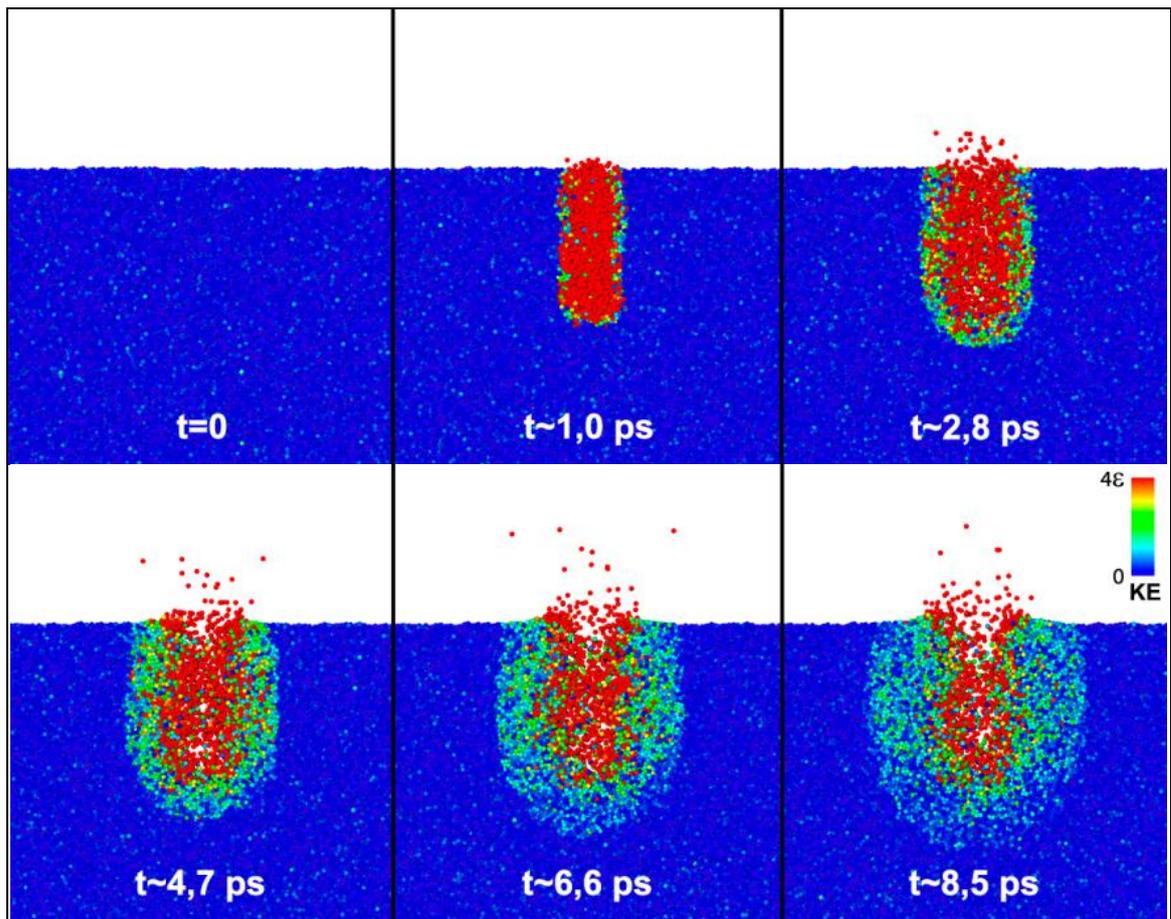


Figura 4.10. Exemplo do uso dos recursos do Ovito na avaliação da evolução do sistema simulado.

São mostrados seis passos de tempo nos quais a cor das partículas é escalonada com energia cinética (KE).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aproximadamente 7 TB em dados foram gerados das simulações de sistemas com diferentes espessuras e condições da trilha em sólidos cristalinos e amorfos. Portanto, para que esta seção não fique demasiadamente extensa, serão detalhados e discutidos somente os resultados das simulações que melhor se ajustaram aos dados experimentais de referência (ver artigo no Anexo B). Esses dados são referentes às dimensões de trilhas de superfície induzidas por íons de 4,8 MeV/u $\text{Pb}^{\text{eq+}}$ em filmes de PMMA com espessuras entre 2 e 100 nm. Os valores experimentais disponíveis para comparação se referem ao diâmetro da cratera (D_c), a profundidade da cratera (C_d), e ao volume da protuberância (rim) obtidos por AFM. A mesma metodologia empregada na análise das imagens de microscopia de força atômica (AFM) foi empregada nas simulações, descrita na seção anterior.

A partir daqui, os parâmetros do cilindro r_{cyl} e T^* serão apresentados respectivamente pelas letras R e T seguidas dos seus valores. Por exemplo, $r_{cyl} = 2\sigma$ e $T^* = 50$ passará a ser apresentado como R2T50.

5.1. Dinâmica do sistema

Como resultado das simulações foi possível observar a dinâmica de formação dos defeitos de superfície. A Figura 5.1 mostra, por exemplo, uma série de imagens da caixa de simulação entre os tempos $t \sim 9,5 ps$ e $t \sim 190 ps$ de um filme de espessura $h \sim 43 nm$. É possível visualizar a evolução da superfície do sistema (a cor das partículas indica posição em z a partir da superfície). Na última imagem, $t \sim 190 ps$, com o sistema relaxado (baixo estresse), é possível observar uma cratera, formada pela rápida ejeção de partículas do sólido, cercada por uma região protuberante em forma de anel.

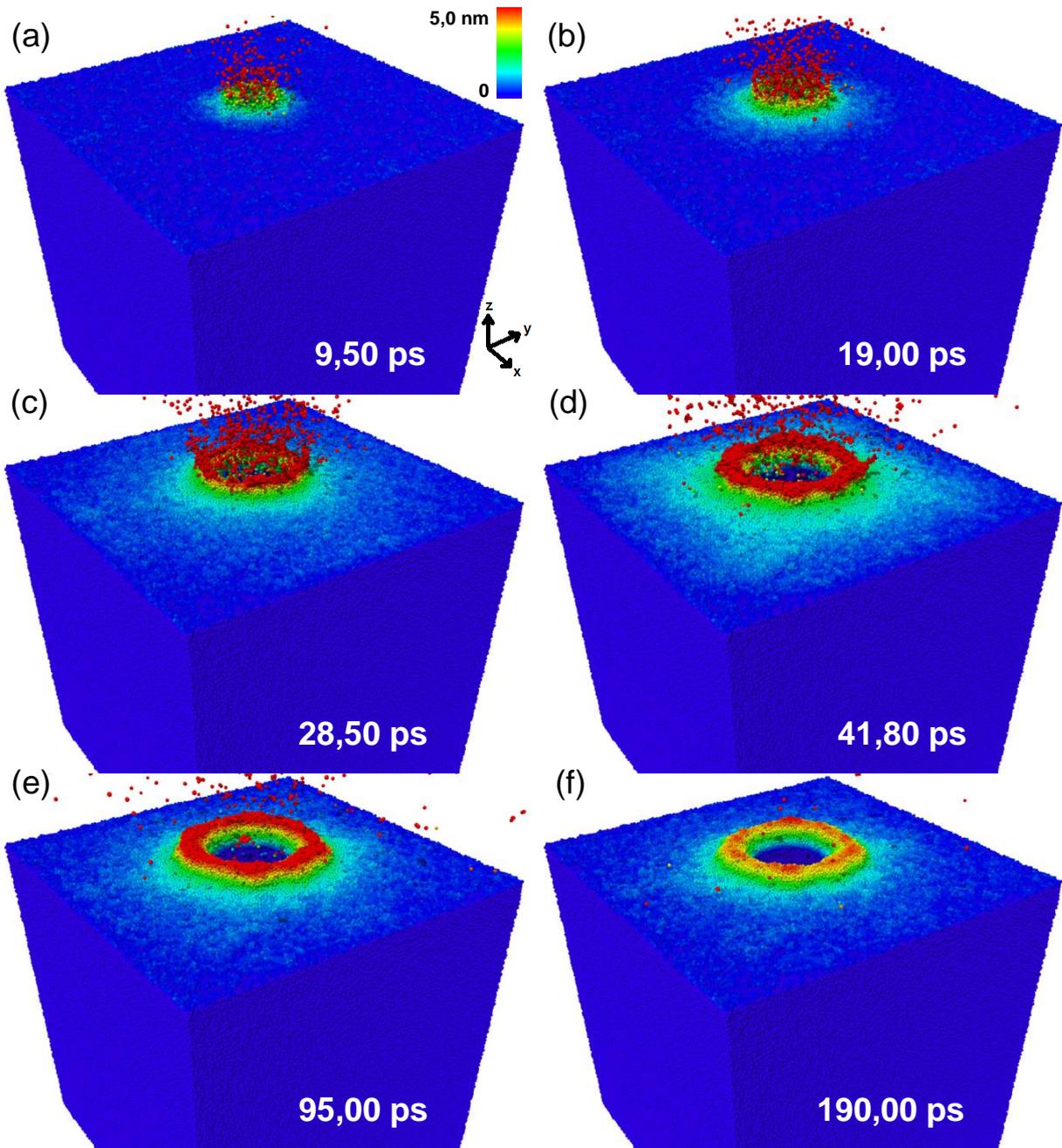


Figura 5.1. Sequência de imagens da caixa de simulação com vista em perspectiva da evolução das partículas da superfície, com suas posições em z escalonada em cores, entre (a) 9,50 ps e (f) 190 ps. Pode-se notar em (f) a região protuberante formada ao redor de uma cratera formada pela ejeção de partículas desde (a) 9,50 ps até cerca de (c) 28,50 ps.

Ao final da dinâmica do sistema simulado, em $t \sim 190$ ps, no filme cristalino tanto as partículas delimitando o diâmetro da cratera quanto as do rim tomaram posições de acordo com a orientação da rede, resultando numa cratera com formato reto lembrando um quadrado, e um rim em forma de losango. No filme amorfo, as

partículas distribuíram-se em uma cratera e um rim mais circulares, e a superfície, mais irregular, assemelhou-se ao aspecto da imagem (c) da Figura 5.2. As simulações com o sólido cristalino e amorfo resultaram em crateras e protuberâncias com aspecto em acordo com imagens de microscopia de força atômica em polímeros. A Figura 5.2 mostra, lado a lado, imagens das simulações com filme cristalino e amorfo, e uma imagem de AFM da cratera e rim formados em um filme fino de PMMA irradiado com 223 MeV Pb^{eq} .

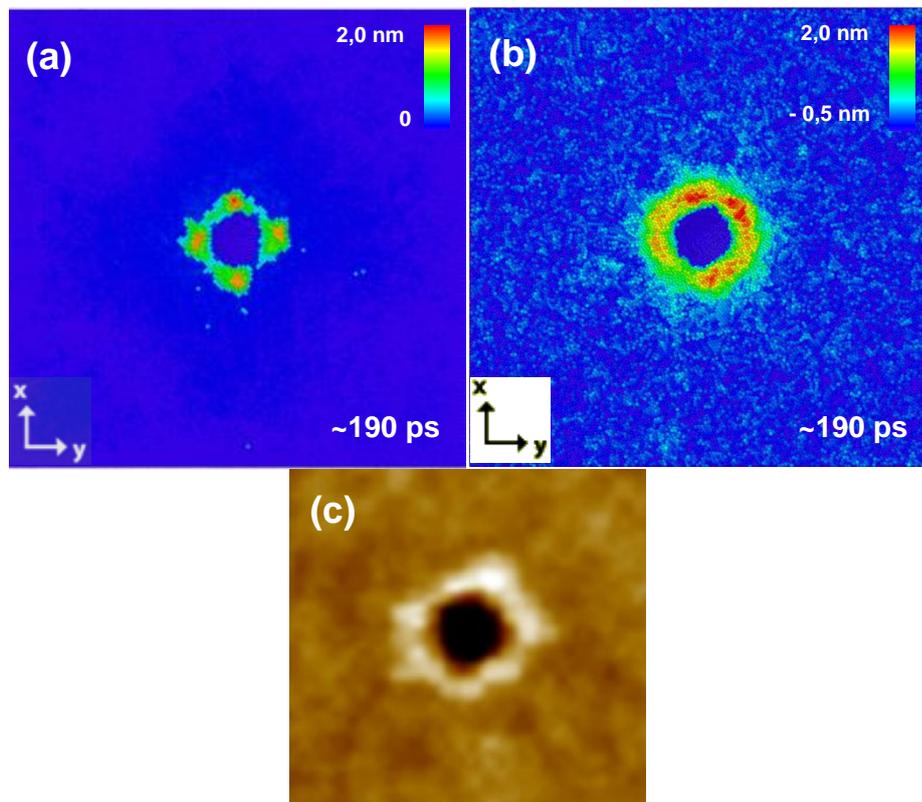


Figura 5.2. Vista superior da caixa de simulação em $t \sim 190$ ps (escala de cores indicando a posição das partículas no eixo z a partir da superfície) para os sólidos (a) cristalino e (b) amorfo, comparados com (c) uma imagem de AFM, sob a mesma perspectiva, de uma cratera e rim em filme de PMMA.

O Quadro 5.1 exibe valores das dimensões do diâmetro da cratera (D_c), da profundidade da cratera (C_d), da altura do rim (H_r) e do volume do *rim* (Rim), medidos para um filme cristalino de $h \sim 23,5$ nm excitado com R4T25, e para filmes amorfos de $h \sim 20$ nm excitados com R4T25 e com R6T25. As medidas nas amostras amorfas mostraram o aumento das dimensões dos defeitos medidos tanto com o aumento do raio do cilindro de R4T25 para R6T25 quanto em relação à uma amostra cristalina de h ligeiramente maior com mesma condição de trilha R4T25.

Quadro 5.1. Valores do diâmetro da cratera (D_c), da profundidade da cratera (C_d), da altura do rim (H_r) e do volume do *rim* (Rim), medidos para (a) um filme cristalino de $h \sim 23,5$ nm, e para um filme amorfo de $h \sim 20$ nm para as trilhas (b) R4T25 e (c) R6T25.

Dimensão	(a) R4T25	(b) R4T25	(c) R6T25
D_c (nm)	7,97	9,88	15,90
C_d (nm)	6,94	15,62	18,54
H_r (nm)	1,72	2,21	3,66
Rim (nm ³)	115,21	305,31	1565,46

O diâmetro da cratera e o número de partículas ejetadas em função do tempo, após excitação com R6T25 são mostradas na Figura 5.3 para o caso de um sólido amorfo com $h=20$ nm. A cratera alcança seu diâmetro máximo ~ 40 ps após o a incidência do íon, muito próximo do tempo para o qual o *sputtering* cessa (~ 80 ps). Isso indica que o diâmetro da cratera é basicamente definido pela ejeção de material. A avaliação das demais dimensões é complexa, pois as estruturas não tem boa definição nos estágios iniciais, e não pôde ser desempenhada no tempo disponível para a realização desse trabalho. A Figura 5.4 mostra uma comparação do número de partículas ejetadas em função do tempo para um sólido cristalino e um sólido amorfo. Neste caso, a excitação foi simulada com R4T25. O processo de ejeção de partículas termina em tempos similares (~ 30 ps), mas o rendimento é maior no sólido cristalino. Esse comportamento pode estar ligado ao fato do sólido amorfo concentrar a energia na região da trilha por mais tempo. Apesar disso, as taxas de ejeção de partículas no sólido amorfo foram similares as do cristalino, que dissipa a energia para a rede ao invés de transformar em *sputtering*.

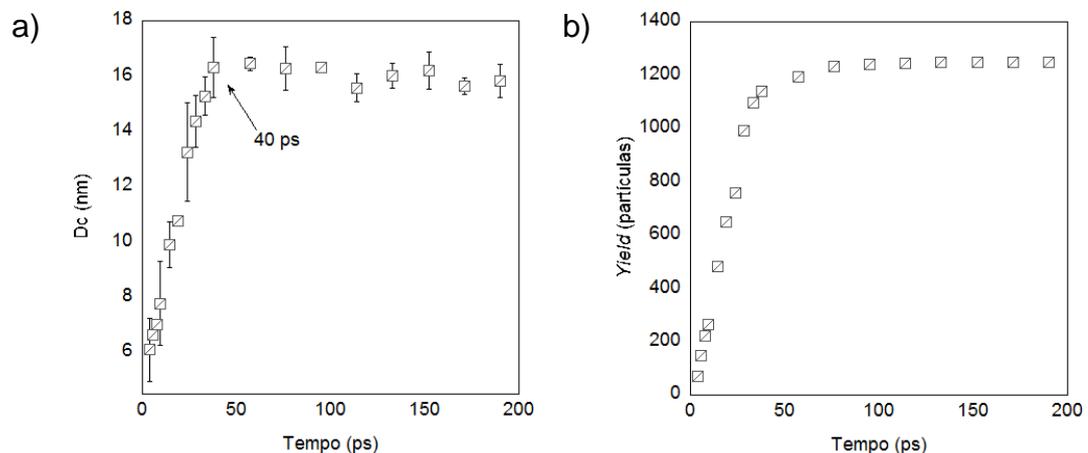


Figura 5.3. a) Diâmetro da cratera (D_c) e b) número de partículas ejetadas (Yield) em função do tempo para simulações em um sólido amorfo com excitação R6T25.

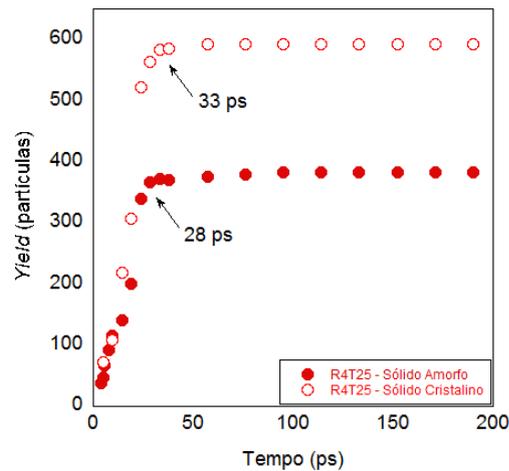


Figura 5.4. Comparação do rendimento do *sputtering* no tempo para uma excitação com R4T25 em um sólido cristalino (símbolos abertos) e em um sólido amorfo (símbolos fechados).

Para avaliar os mecanismos de formação dos defeitos de superfície foi usada a ferramenta de vetores de deslocamento. A Figura 5.5 traz uma sequência de imagens de perfil com vetores de deslocamento das partículas desde sua posição de origem em um filme cristalino de $h=23,5$ nm.

A partir da sequência de imagens vetoriais pode ser identificada a ejeção das partículas da região da trilha. Inicialmente, nos primeiros 5 ps, ocorre a ejeção das partículas da superfície (mais fracamente ligadas) e em seguida a ejeção das outras partículas mais do interior do filme, dando origem à cratera. No instante exibido na imagem (e), os vetores indicam que o sistema parou de expandir e está relaxando o estresse remanescente na rede. Além da ejeção por processos de aquecimento local, foram identificados outros dois mecanismos que atuam em conjunto na formação da cratera e principalmente da região protuberante (*rim*): o fluxo de material fundido vindo da região central da trilha (*melt flow* - MF) e o movimento atômico coerente na forma de um pulso de pressão (*pressure pulse* - PP). Os vetores mais longos na Figura 5.5 indicam o MF, ou seja, um deslocamento maior das moléculas entre sua posição de origem e a posição no passo de tempo analisado. Foi observado o transporte da energia da trilha pelo deslocamento coletivo e coerente de partículas numa onda de choque se propagando a partir da região central da trilha, conforme observado por Bringa [122] em simulações de um sólido de LJ similar ao usado neste trabalho. Nas simulações, esse PP em direção à superfície contribuiu para a formação da região protuberante, principalmente as primeiras camadas, mais próximas à superfície.

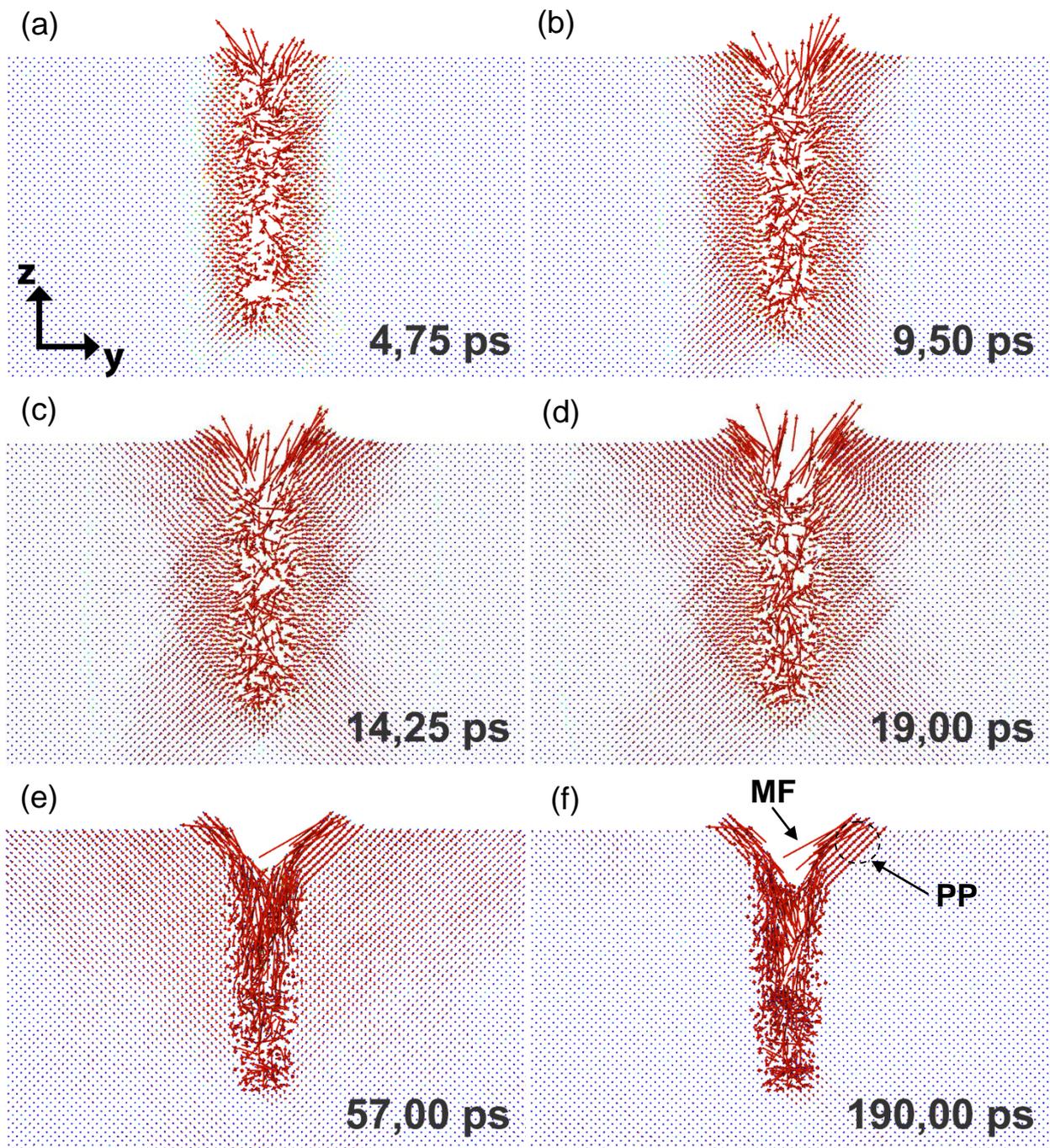


Figura 5.5. Vetores de deslocamento de (a) 4,75 ps a (f) 190 ps das partículas no sólido cristalino com cilindro R4T25 e filme com $h=23,5$ nm. As imagens exibem o perfil da cratera em fatias de 0,5 nm no centro da caixa na direção x . Em (f) estão identificados o pulso de pressão (PP) e o *melt flow* (MF).

O deslocamento coerente das partículas do sólido foi orientado pela rede cristalina CFC até alcançar as bordas da caixa nas direções x e y . O MF e o PP observados no sólido cristalino, novamente apareceram no sólido amorfo, conforme exibido na sequência de imagens vetoriais da Figura 5.6 (filme amorfo com $h=20,0$ nm e R4T25). Contudo, uma vez que a orientação das partículas no sólido amorfo não favorecia a dissipação da energia da trilha em nenhuma direção particular, a energia levou mais tempo para ser dissipada da região da trilha, produzindo crateras mais profundas e defeitos de superfície mais intensos que no sólido cristalino. Também, o aumento da densidade de energia da trilha com R6T25, comparando com R4T25, aumentou a dimensão dos deslocamentos, e tornou mais evidentes os mecanismos de PP e MF. A Figura 5.7 mostra uma sequência de imagens de evolução temporal de um filme amorfo de $h=20,0$ nm com R6T25, que pode ser comparado com a Figura 5.6 para constatar visualmente o aumento do número de vetores contribuindo com MF e PP na formação do *rim*.

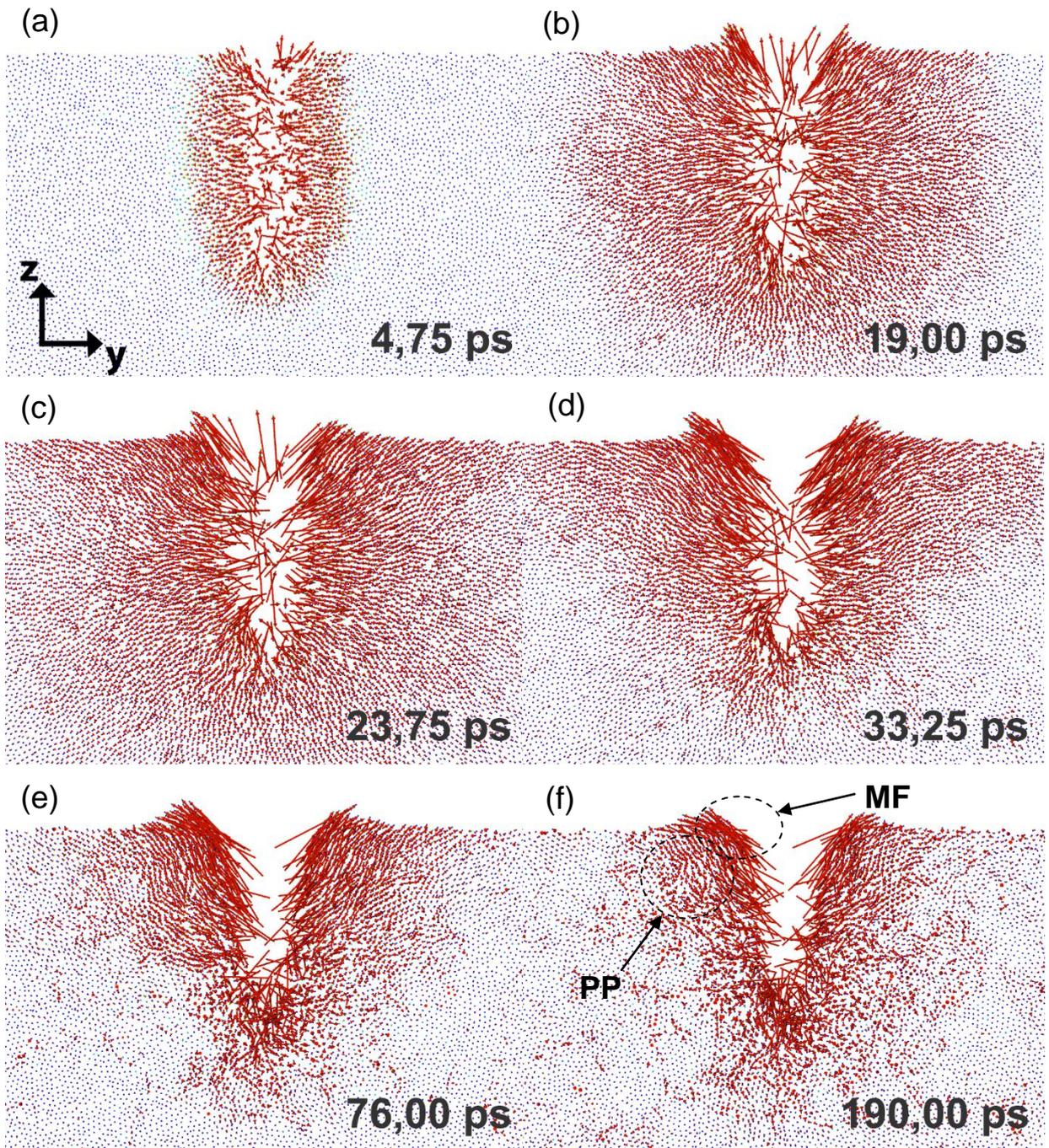


Figura 5.6. Vetores de deslocamento de (a) 4,75 ps até (f) 190 ps das partículas no sólido cristalino com amorfo R4T25 e filme com $h=20,0$ nm. As imagens exibem o perfil da cratera em fatias de 0,5 nm no centro da caixa na direção x. Em (f) estão identificados o pulso de pressão (PP) e o *melt flow* (MF).

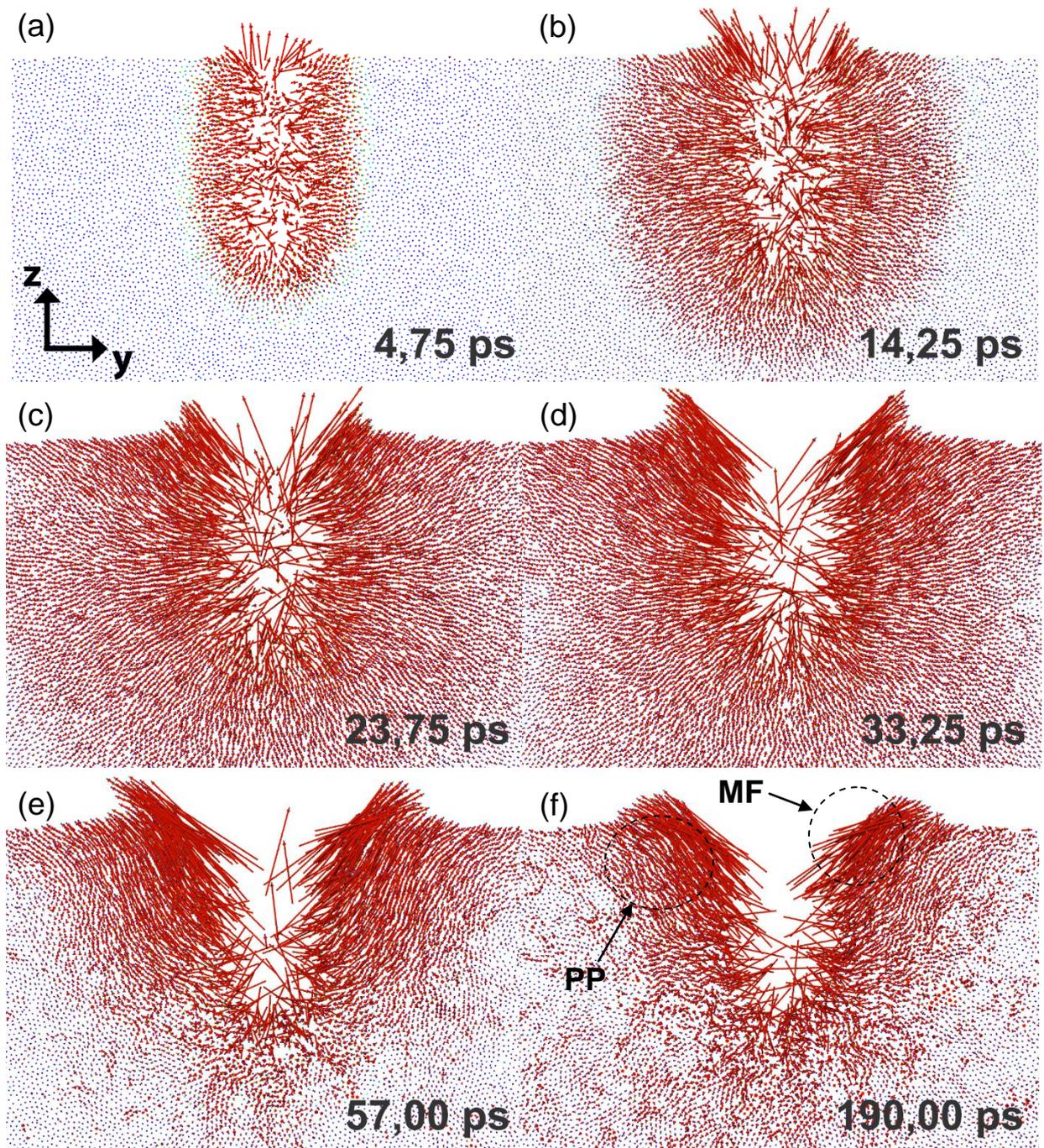


Figura 5.7. Vetores de deslocamento em passos de tempo entre (a) 4,75 e (f) 190 ps das partículas no sólido cristalino com amorfo R6T25 e filme com $h=20,0$ nm. As imagens exibem o perfil da cratera em fatias de 0,5 nm no centro da caixa na direção x. Em (f) estão identificados o pulso de pressão (PP) e o *melt flow* (MF).

A sequência de imagens da Figura 5.8 mostra a energia cinética (KE) das partículas em função do tempo em cores de zero e 4ε . Essas imagens mostram sob outra perspectiva a frente da onda de choque em um sólido cristalino, anteriormente identificada usando vetores de deslocamento. A onda de choque se propagando a partir da região central da trilha no sólido, ao alcançar os limites da caixa nas direções x e y, na região de amortecimento, sofre reflexão, porém diminuindo sua intensidade. Ainda assim, a energia dessa onda de retorno aparentemente foi suficiente para alcançar as partículas da superfície da cratera e entregar o restante da energia remanescente. Esse processo foi identificado como a causa mais provável para a redução da profundidade da cratera para o cilindro R4T25 a partir de $h=33,5$ nm, conforme descrito na Figura 5.12b na próxima seção. Para este sólido seria necessário ampliar as dimensões da caixa em x e y para que as ondas de choques não fossem rebatidas nas paredes da caixa e em resposta alterassem as dimensões da cratera. Essa dissipação da energia por uma onda de choque aparece para outras condições da trilha testadas, porém, não interfere tanto na profundidade da cratera como para o caso R4T25. Ainda, na rede cristalina, como se pode ver na superfície das imagens mostradas na Figura 5.8, a dissipação não foi exatamente radial, mas seguiu a direção preferencial da rede, visível nas imagens (b) e (c) pelas partículas de cor azul clara ($KE \sim 1\varepsilon$) que na superfície aparecem formando ângulos retos. Enquanto isso, para as amostras amorfas, como consequência da inexistência de orientação preferencial para a dissipação de energia, a onda de choque oriunda da expansão da trilha se afastou radialmente do centro do cilindro em direção aos limites do plano xy da caixa. A Figura 5.9 mostra uma série de imagens do sólido amorfo, cortado no centro da caixa no eixo x, com escala de cores indicando a energia cinética (KE) das partículas entre zero e 4ε , no intervalo de tempo de 4,75 ps a 190 ps. Na imagem (c) da Figura 5.9 é possível identificar o formato circular da frente de onda na superfície ao redor da trilha formada por partículas de cor azul claro ($KE \sim 1\varepsilon$). Apesar da dissipação no sólido amorfo ser radial e mais difusa que no sólido cristalino, o rebote da onda de choque nos limites da caixa continuou aparecendo para o filme amorfo com a mesma condição R4T25. Dessa forma, a profundidade da cratera no filme amorfo excitado com R4T25, diminuiu a partir de uma espessura $h \sim 40$ nm, conforme evidenciado na Figura 5.13b da próxima seção.

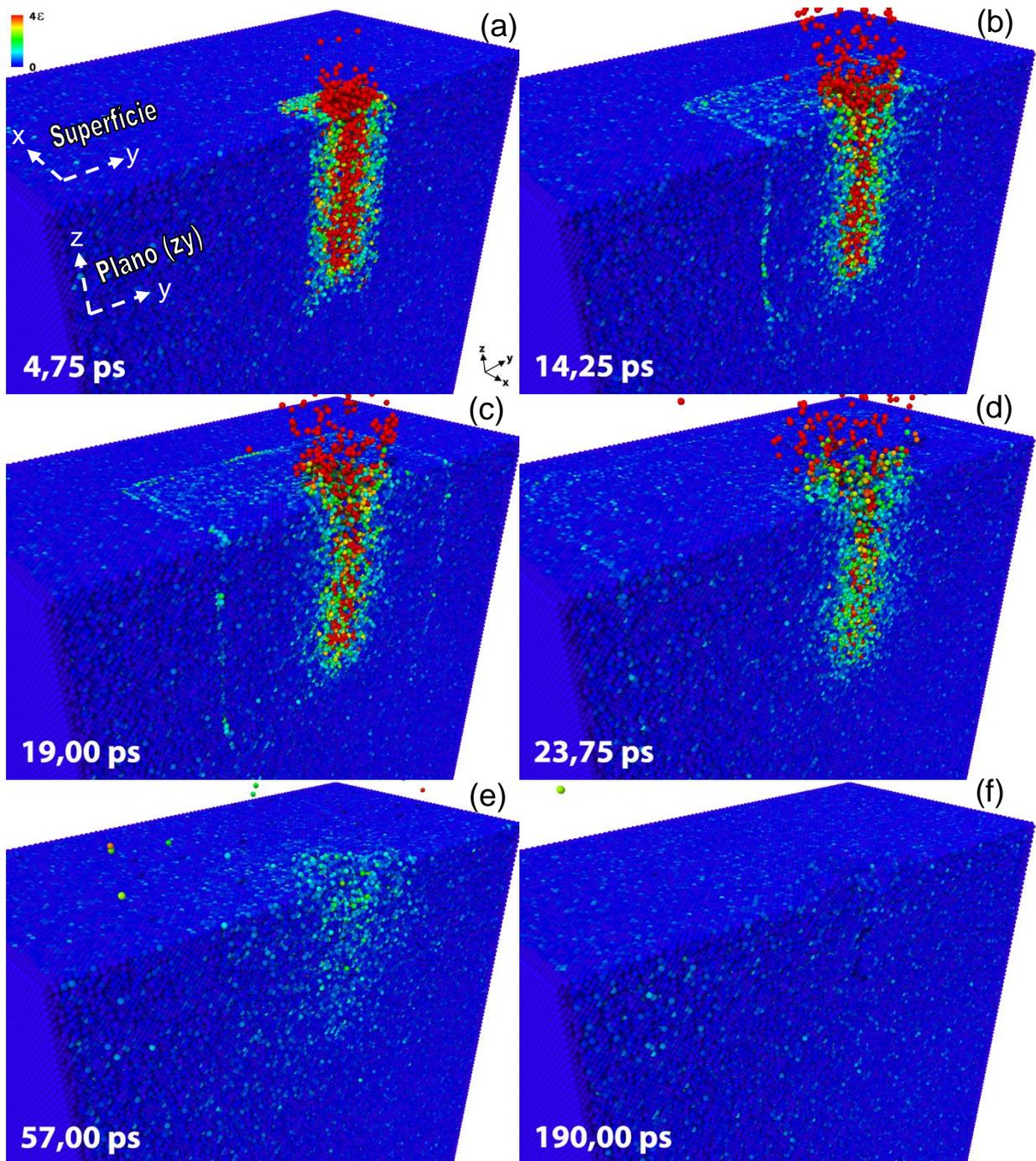


Figura 5.8. Imagem em perspectiva da caixa de simulação com corte no centro do eixo x da caixa mostrando a evolução temporal, nos passos de tempo (a) 4,75 ps, (b) 14,25 ps, (c) 19 ps, (d) 23,75 ps, (e) 57 e (f) 190 ps, da energia cinética das partículas no sólido cristalino com um filme de $h=23,5$ nm usando R4T25. A escala de cores exibe a energia cinética das partículas de zero a 4ϵ .

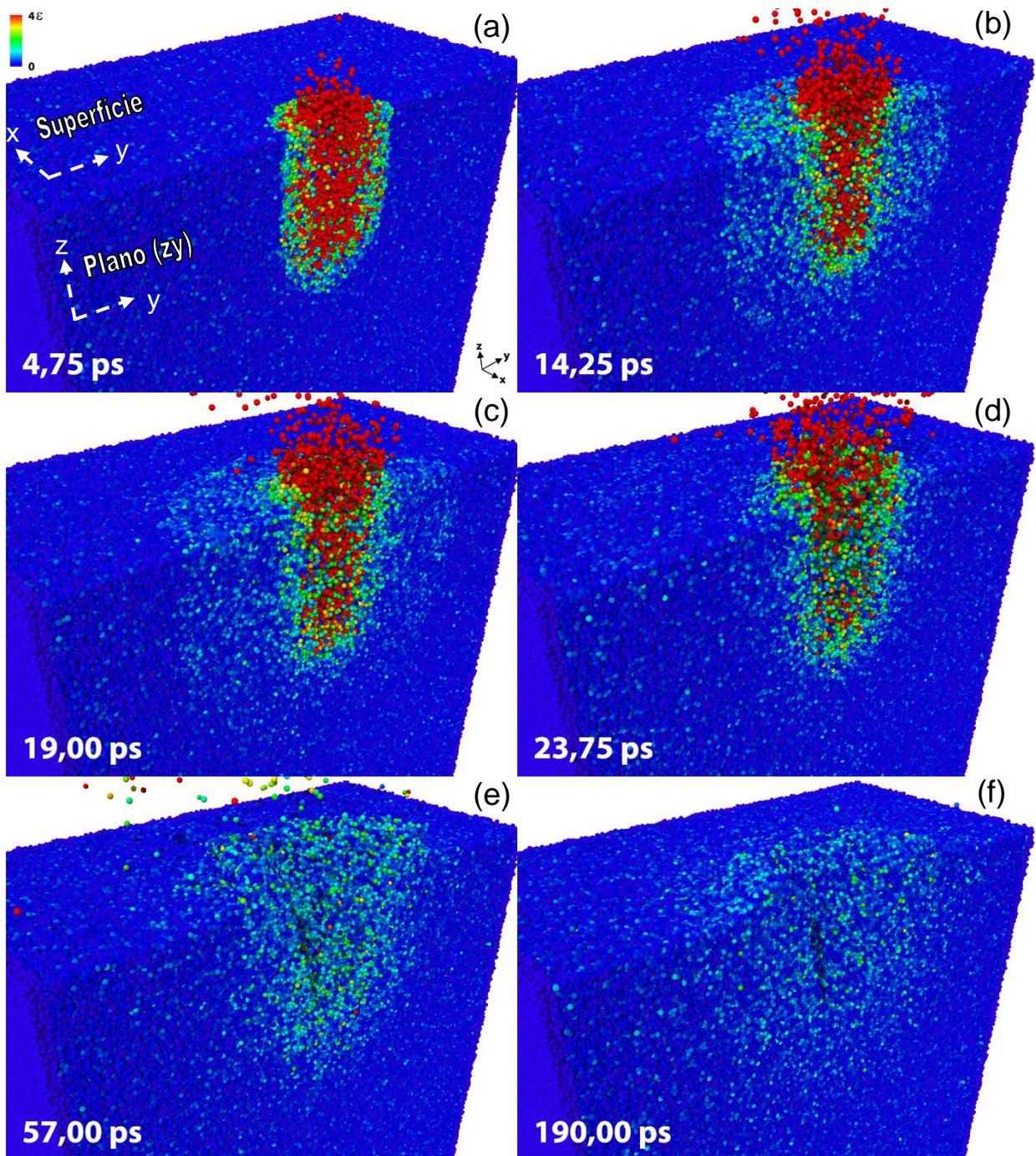


Figura 5.9. Imagem em perspectiva da caixa de simulação com corte no centro do eixo x da caixa mostrando a evolução temporal, nos passos de tempo (a) 4,75 ps, (b) 14,25 ps, (c) 19 ps, (d) 23,75 ps, (e) 57 ps e (f) 190 ps, da energia cinética das partículas no sólido cristalino com um filme de $h=20,0\text{nm}$ usando R6T25. A escala de cores exibe a energia cinética das partículas de zero a 4ϵ .

Com o aumento raio da trilha de R4T25 para R6T25 no filme amorfo, o pulso de pressão rebatido nas bordas de amortecimento ao alcançar a região da cratera não causou a redução da profundidade da cratera. Isso porque quando essa frente de onda de rebote atingia a região da cratera, ainda havia energia de maior intensidade que da onda de choque rebatida partindo radialmente do cilindro no sentido contrário. Assim, a profundidade da cratera não diminuiu dentro das espessuras de filme possíveis de modelar na caixa simulação proposta.

A análise da dinâmica do sistema pelas imagens geradas nas simulações deste trabalho com sólidos cristalino e amorfo possibilitaram identificar mecanismos de formação dos defeitos de superfície esperados teórica e experimentalmente. Tanto MF quanto PP foram referenciados em uma série de trabalhos tratando dos mecanismos de formação de defeitos provenientes de irradiação iônica e de impactos de nanopartículas em sólidos [76, 80, 123, 139]. Em experimentos com irradiação de polímeros [80] e modelos teóricos [76], o pulso de pressão é o principal mecanismo responsável pela formação do *rim*. Imagens de AFM, no modo de fase, dos “*rims*” em PMMA não mostram mudança em relação as zonas intactas do material. Isso favorece a interpretação do *rim* ser formado por um deslocamento coletivo de material vindo de baixo da superfície. Enquanto modelos, experimentos e imagens de AFM apontam o PP como principal mecanismo na formação do *rim*, nas simulações o MF foi o mecanismo mais importante. O percentual de MF ou PP foi obtido tomando como MF as partículas do *rim* com deslocamentos entre sua posição de origem e a posição final, no tempo $t \sim 190$ ps, maiores que dois parâmetros de rede. Por exemplo, para um filme amorfo de $h=43$ nm excitado com R6T25, ~95% das partículas do *rim* foram deslocadas até sua posição final por MF, e os ~5% restantes referem-se às partículas oriundas de PP. A viscosidade de um sólido composto por partículas fracamente ligadas, como no caso das simulações com LJ deste trabalho, é baixa. Isso pode ter aumentado a contribuição do fluxo de material fundido na formação do *rim*.

5.2. Dependência dos efeitos induzidos pelo íon com a espessura do filme

A Figura 5.10 mostra um mosaico de imagens de filmes cristalinos no final das simulações (em $t \sim 190$ ps) de diferentes espessuras h entre 2,5 nm e 43,5 nm excitados com R4T25. De forma geral, a cratera e a protuberância induzidas nos filmes parecem ficar menores com a redução da espessura do filme a partir de um valor de espessura crítico. Neste caso, a altura e o volume da região protuberante formada sobre a superfície parecem diminuir para filmes com $h < 10,0$ nm. A profundidade da cratera aumentou desde o filme mais fino até uma espessura $h = 10$ nm. Para filmes mais grossos, a profundidade reduziu, e regiões vazias (*voids*) apareceram sob a cratera. O surgimento dessas regiões sem material sob a cratera não são referenciados na literatura como padrões esperados da irradiação de polímeros. Nas simulações com sólido cristalino foram gerados *voids* em quase todas as condições de trilha testadas. Nota-se também a presença de *adatoms* na superfície do filme.

A Figura 5.11 mostra a dependência dos efeitos com a espessura do filme em um mosaico de imagens em $t \sim 190$ ps de filmes amorfos, excitados com R6T25, com vista superior e de perfil dos filmes para espessuras h entre 2,0 nm e 43,0 nm. Nas amostras amorfas, não houve o surgimento de *voids* como no sólido cristalino, e a profundidade da cratera para R6T25 foi cada vez maior com o aumento da espessura do filme. Como indicado pelos valores do Quadro 5.1, e pelas imagens da Figura 5.11, os defeitos de superfície nos sólidos amorfos tiveram maiores dimensões.

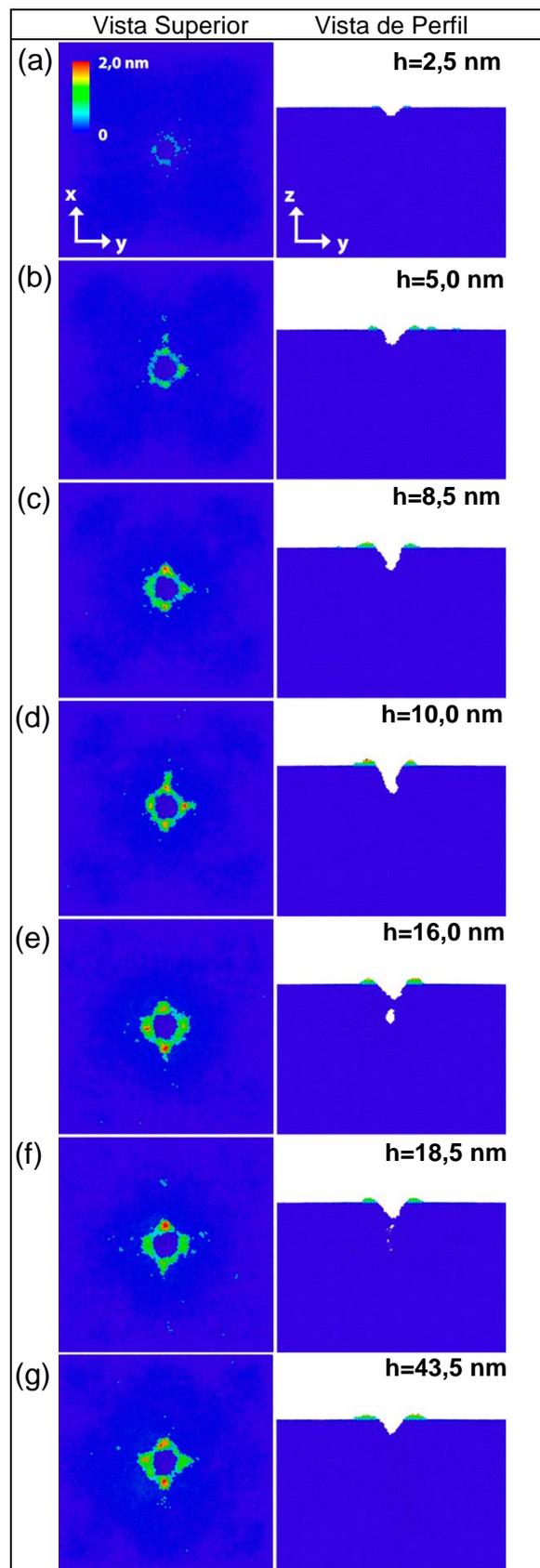


Figura 5.10. Mosaico com vista superior e do perfil das crateras e protuberâncias em $t \sim 190$ ps para filmes de espessura h entre (a) 2,5 nm e (g) 43,5 nm em sólido molecular cristalino com excitação R4T25. Escala de cores indica variação na posição em z das moléculas a partir da superfície.

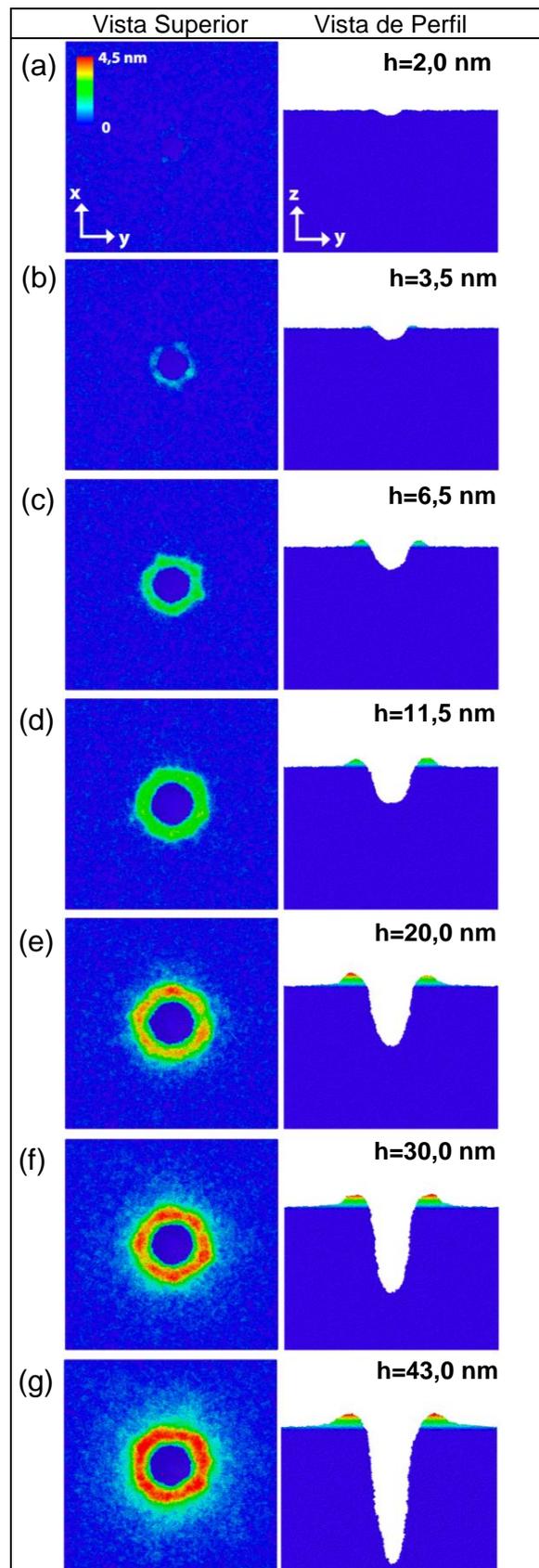


Figura 5.11. Mosaico com vista superior e do perfil das crateras e protuberâncias em $t \sim 190$ ps para filmes de espessura h entre (a) 2 nm e (g) 43 nm em sólido molecular amorfo com trilha R6T25.

Escala de cores indica variação na posição em z das moléculas a partir da superfície.

Para o sólido cristalino, os resultados das quantificações do diâmetro da cratera (D_c), da profundidade da cratera (C_d), do volume do *rim* (Rim), da altura do *rim* (H_r), da distância entre os pontos mais altos do rim (dr_1), da extensão planar do rim (dr_2) e do número de partículas ejetadas (*Yield*) estão mostrados na Figura 5.12 para R4T25 em função da espessura do filme (h). A partir desses dados quantitativos fica claro que a dimensão dos defeitos diminui com a espessura do filme, isto é, de forma geral a redução da espessura do filme enfraquece os efeitos da radiação. Quase todas as dimensões quantificadas apresentaram um valor máximo de saturação, alcançado a partir de uma espessura crítica $h_{crítico}$ que varia com o tipo de efeito. O diâmetro da cratera (D_c), o volume do rim, a altura da cratera (H_r), e as distâncias dr_1 e dr_2 tiveram seu máximo a partir de $h_{crítico} \sim 10,0$ nm, mantendo esse valor para os filmes mais grossos até $h=53,5$ nm. Especificamente para esse sistema, foi possível observar que existe uma tendência indicando que C_d tem $h_{crítico}$ maior que, H_r , dr_2 , dr_1 e D_c , respectivamente. Portanto, C_d parece mais sensível à diminuição na espessura do filme que os outros defeitos medidos. Os dados coletados para C_d , H_r , dr_1 e dr_2 apresentaram na espessura $h=10,0$ nm valores médios maiores que o esperado dentro do comportamento global das demais espessuras. Não foi possível definir a origem desse aumento no valor das dimensões apenas nesse h , podendo estar relacionado à metodologia de medida. Sugere-se, portanto, que esses pontos sejam desprezados nas análises dos efeitos da redução da espessura dos filmes. Nos dados do sólido cristalino, percebem-se grandes barras de erro para C_d , que surgem em razão dos *voids* não aparecerem em todas as simulações analisadas para um mesmo h , aumentando a profundidade da cratera nesses casos. Ainda pela análise de C_d em função de h no sólido cristalino excitado com R4T25, houve uma diminuição do valor de C_d a partir de $h=33,5$ nm, que foi atribuída ao rebote da onda de choque nos limites da caixa nas direções x e y .

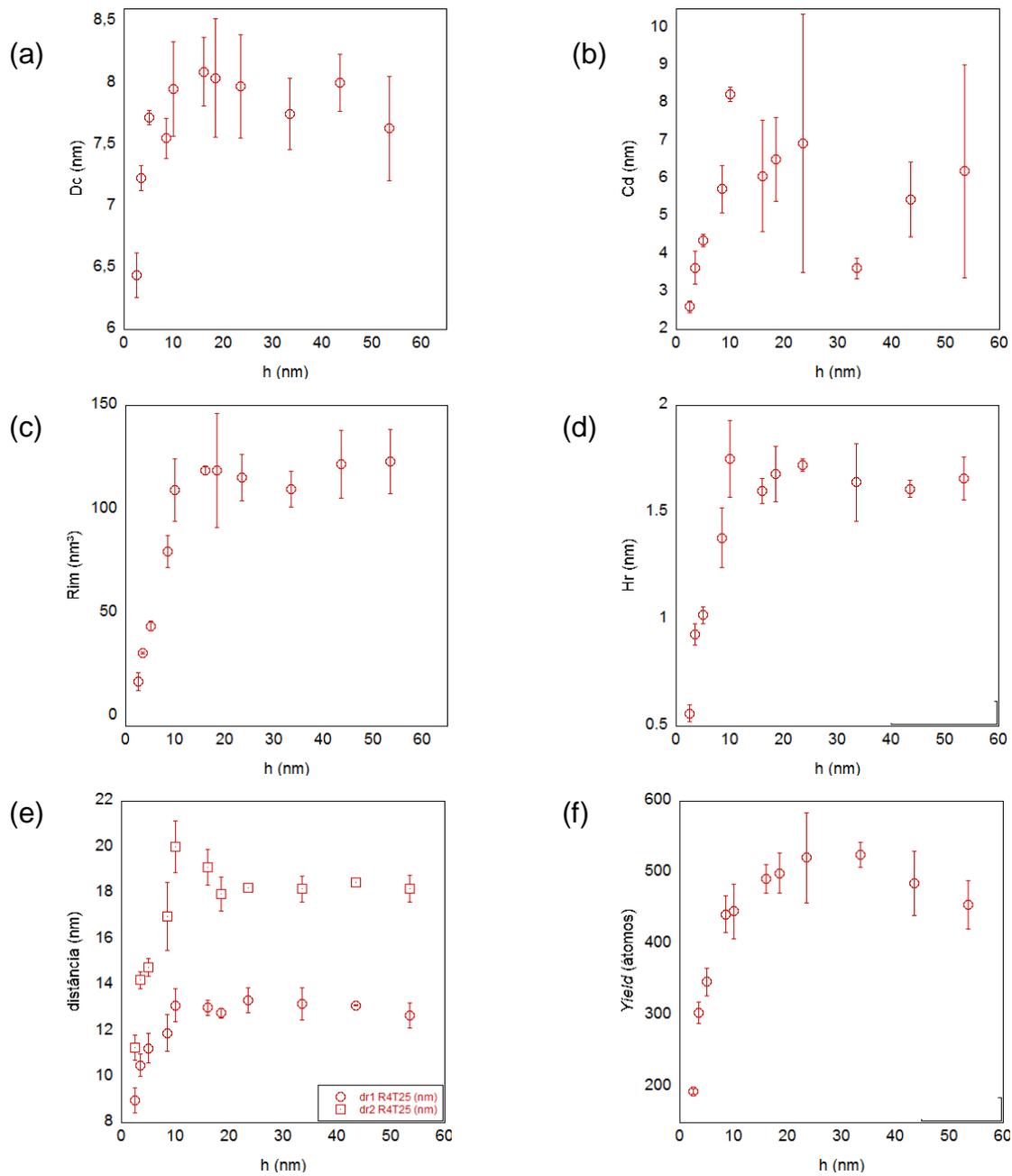


Figura 5.12. Resultados quantitativos do (a) diâmetro da cratera (D_c), (b) profundidade da cratera (C_d), (c) volume do *rim* (Rim), (d) altura do *rim* (H_r), (e) distância entre os pontos mais altos do rim ($dr1$), (e) extensão planar do rim ($dr2$) e do (f) número de partículas ejetadas ($Yield$) em função da espessura do filme (h) para excitações com R4T25 no sólido cristalino.

A Figura 5.14 destaca os resultados das quantificações das dimensões e dos efeitos induzidos por uma excitação com R6T25 em filmes amorfos em função da espessura do filme (h). Para este caso de excitação no sólido amorfo, apesar do raio da trilha de danos de ~ 3 nm estar superdimensionado em comparação com outros estudos de simulação de referência [21, 119] e com o raio adiabático de Bohr (~ 1 nm), os resultados das quantificações das dimensões em relação a h não apresentaram variações inesperadas de comportamento. Somente a profundidade da cratera não mostrou um valor máximo de saturação dentro da faixa de espessuras simuladas. Acredita-se, em analogia com os resultados das trilhas de menor raio, que a profundidade da trilha para R6T25 alcançaria um valor máximo limite se simulada numa caixa que permitisse modelar espessuras de filme maiores. A Figura 5.13 exhibe valores do diâmetro da cratera (D_c), da profundidade da cratera (C_d), do volume do *rim* (Rim), da altura do *rim* (H_r), da distância entre os pontos mais altos do rim (dr_1), da extensão planar do rim (dr_2) e do número de partículas ejetadas (*Yield*) em função da espessura do filme (h) para todas as condições de trilha testadas no sólido amorfo. As medidas quantitativas dos defeitos mostraram dependência com a espessura do filme para todas as combinações de raio e temperatura da trilha. O aumento do raio da trilha, mantendo-se a mesma temperatura, de R3T25, para R4T25, R6T25 e por fim R8T25 resultou no aumento do valor absoluto das dimensões. Em termos de entrega de energia para o sistema, de R4T25 para R6T25 o dE/dx_{eff} aumentou, respectivamente, de $\sim 0,4$ keV/nm para $0,7$ keV/nm. Novamente, assim como no filme cristalino, percebe-se que os valores máximos alcançados pelas diferentes dimensões saturam a partir de uma espessura $h_{crítico}$. Por exemplo, para as simulações com R3T25 o diâmetro da cratera (D_c) tem $h_{crítico}=6,5$ nm, enquanto para a altura do rim (H_r) $h_{crítico}=11,5$ nm. Enquanto isso, para R8T25, o diâmetro da cratera tem $h_{crítico}=20,0$ nm e a altura do rim não apresenta saturação dentro das espessuras de filme testadas. Outro comportamento peculiar foi a redução da profundidade da cratera para R3T25 e R4T25, respectivamente, em $h=30$ nm e $h=40$ nm, logo após atingir seu valor máximo. Essa diminuição foi atribuída em ambos os casos ao rebote da onda de choque nos limites da caixa, descrito na seção de resultados dinâmicos.

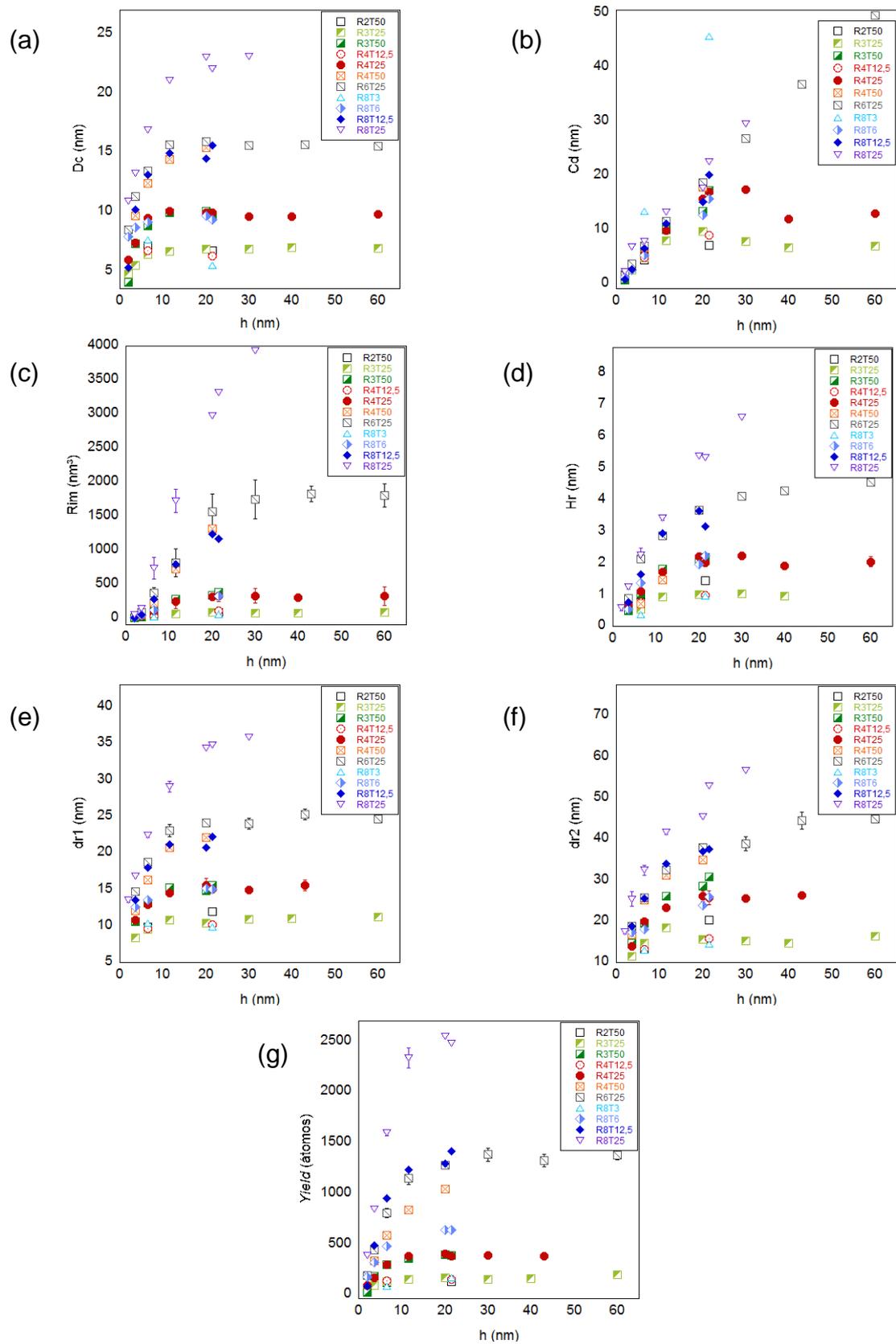


Figura 5.13. Resultados quantitativos do (a) diâmetro da cratera (D_c), (b) profundidade da cratera (C_d), (c) volume do *rim* (Rim), (d) altura do *rim* (H_r), (e) distância entre os pontos mais altos do rim (dr_1), (f) extensão planar do rim (dr_2) e do (g) número de partículas ejetadas ($Yield$) em função da espessura do filme (h) para todas as condições de trilha testadas no sólido amorfo.

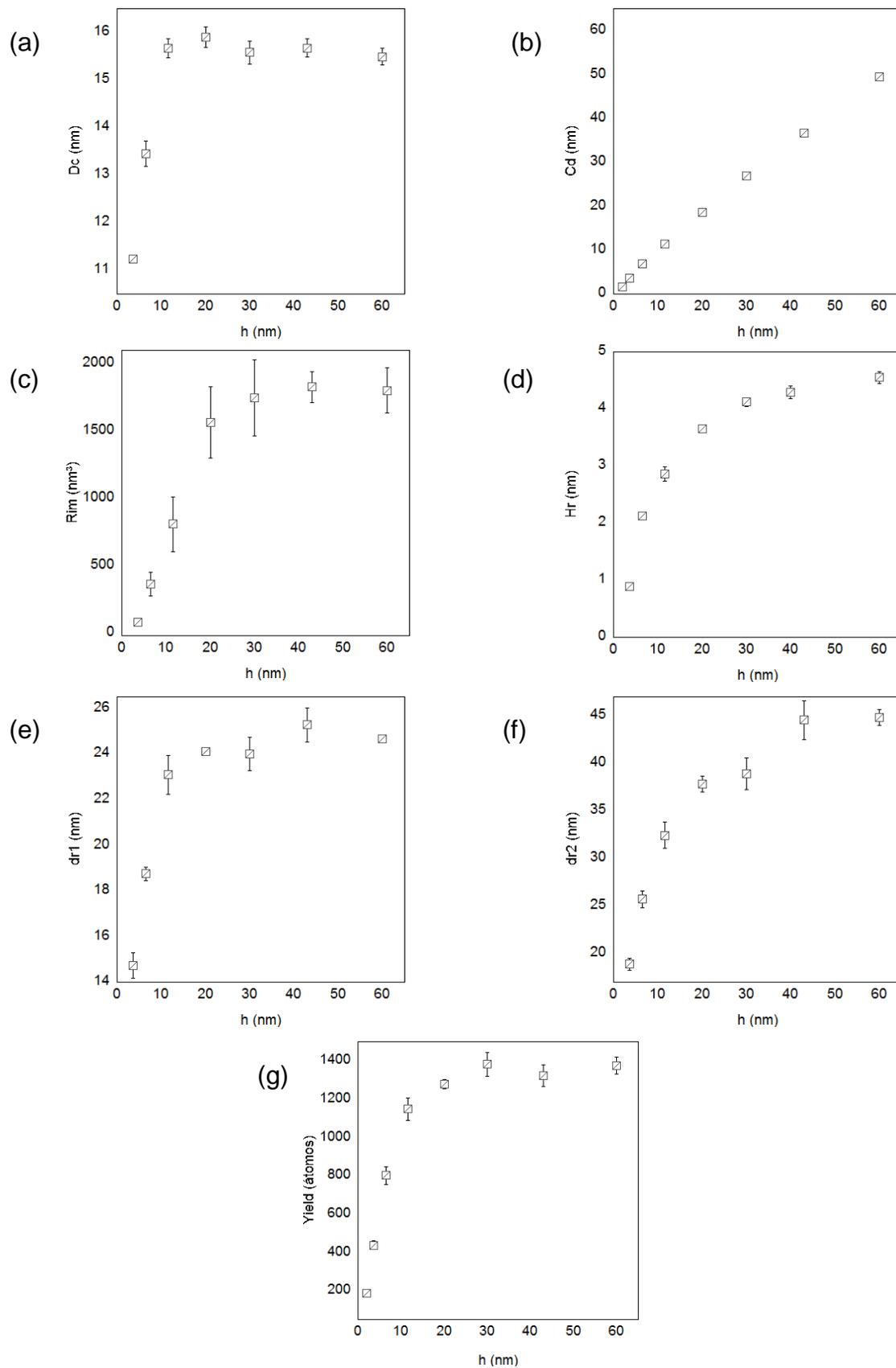


Figura 5.14. Resultados quantitativos das dimensões: (a) diâmetro da cratera (D_c), (b) profundidade da cratera (C_d), (c) volume do *rim* (Rim), (d) altura do *rim* (H_r), (e) distância entre os pontos mais altos do rim ($dr1$), (f) extensão planar do rim ($dr2$) e do (g) número de partículas ejetadas (*Yield*) em função da espessura do filme (h) para uma excitação com R6T25 em filmes amorfos.

Além das dimensões dos defeitos, também o percentual de contribuição do PP e do MF na formação do *rim* é influenciado pela redução da espessura do filme. Para distinguir os dois mecanismos, as partículas do *rim* que se deslocaram mais que dois parâmetros de rede entre a origem e o instante $t=190$ ps foram quantificadas como MF, admitindo-se portanto que as demais partículas se deslocaram por PP. A Figura 5.15 mostra o percentual de partículas do *rim* oriundas dos mecanismos de PP e MF em função de h para diferentes excitações (R4T25, R6T25 e R8T25) em filmes amorfos. A medida que o filme é confinado espacialmente na forma de filmes cada vez mais finos, a contribuição do PP aumenta e a do MF diminui. Ainda assim, mesmo para o filme mais fino, mais da metade das partículas do *rim* são transportadas por MF. Para raios da trilha de excitação menores a contribuição do PP aumenta, e vice-versa. Para R4T25 e R6T25, nos filmes com espessura $h \geq 20$ nm o percentual de contribuição de cada mecanismo na formação do rim atinge um platô e não muda.

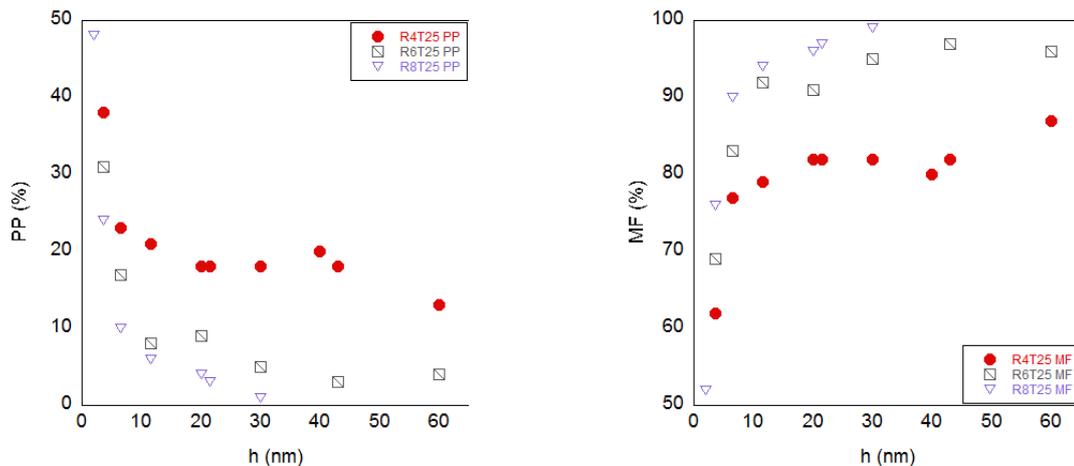


Figura 5.15. Percentual de partículas do *rim* oriundas de pulso de pressão (PP) e do fluxo de material fundido (MF) em função de h para diferentes excitações (R4T25, R6T25 e R8T25).

5.2.1. Profundidade de origem

Outra análise realizada nos sólidos cristalino e amorfo foi da profundidade de origem z_{origem} das partículas ejetadas (*sputtering*) como resultado do impacto iônico. A Figura 5.16 mostra a distribuição das profundidades de origem para cada espessura de filme testada no sólido cristalino quando excitado com R4T25. Para os filmes com $h > 18,5$ nm, a distribuição das profundidades de origem das partículas ejetadas indica $z_{origem} \cong 9$ nm. Para filmes com espessuras $8,5 > h > 18,5$ nm essa relação muda para $z_{origem} \leq h/2$, enquanto para filmes tão finos quanto $h \sim 3,5$ nm as distribuições indicam $z_{origem} \leq h$.

Para o sólido amorfo, as distribuições da profundidade de origem para diferentes espessuras de filme são apresentadas para as excitações com R4T25 e R6T25, respectivamente, na Figura 5.17 e na Figura 5.18. No caso do sólido amorfo com R4T25, para filmes com $h \leq 20,0$ nm as partículas são ejetadas desde a superfície até uma profundidade $z_{origem} \cong h/2$, e para filmes com $h \geq 11,6$ nm as distribuições indicaram a saturação da profundidade de origem em $z_{origem} \cong 9$ nm. Os resultados da distribuição das profundidades de origem das partículas no sólido amorfo com cilindro o R6T25 indicam que para filmes com $h \leq 43,0$ nm a maior parte das partículas são ejetadas desde uma profundidade $z_{origem} \leq h/2$.

Da mudança no sólido amorfo de R4T25 para R6T25, foi observado um aumento na espessura de filme a partir da qual $z_{origem} \leq h/2$. Para R4T25 essa relação é verdadeira para $h \leq 20,0$ nm, enquanto para R6T25, desde o filme mais fino, com $h = 2,0$ nm, até $h = 43,0$ nm, as partículas foram ejetadas de uma profundidade inicial $z_{origem} \leq h/2$. As partículas na região da trilha, e próximas dela, não ejetadas, com posições de origem $z > h/2$, nos filmes mais grossos que 20,0 nm para R4T25 e que 43,0 nm para R6T25, se deslocam com alto grau de aleatoriamente, como nas imagens de vetores deslocamento da Figura 5.7, ou tendem a ir para baixo. A maior diferença entre os sólidos cristalino e amorfo ocorreu para filmes ultrafinos, com $h \leq 3,6$ nm. Para esses filmes, o caso cristalino apresentou $z_{origem} \leq h$, enquanto no amorfo $z_{origem} \leq h/2$.

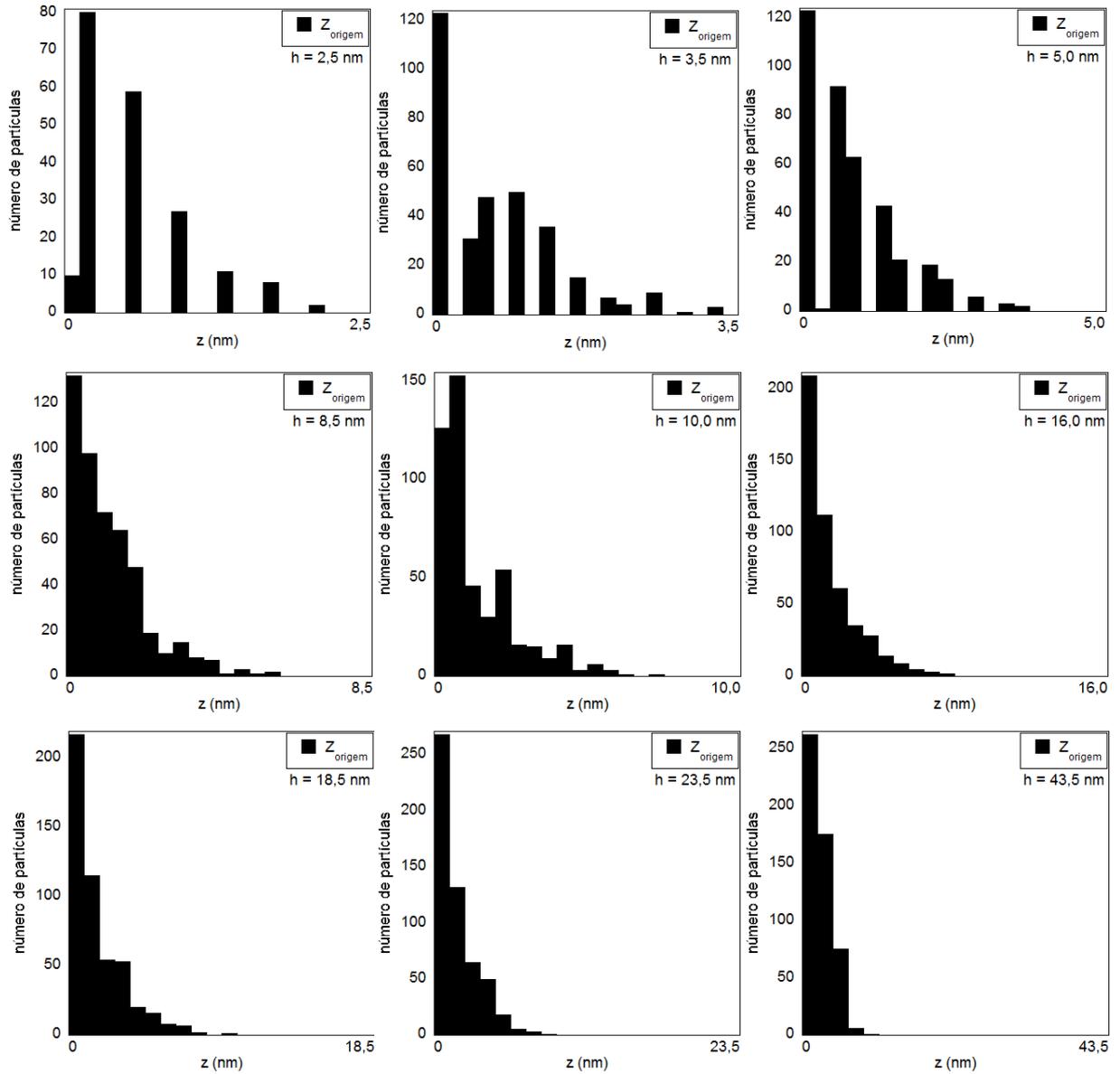


Figura 5.16. Distribuição do número de partículas ejetadas de uma profundidade de origem (Z_{origem}) para espessuras de filme de 2,5 nm, 3,5 nm, 5,0 nm, 8,5 nm, 10,0 nm, 16,0 nm, 18,5 nm, 23,5 nm, e 43,5 nm em um sólido cristalino com o cilindro R4T25.

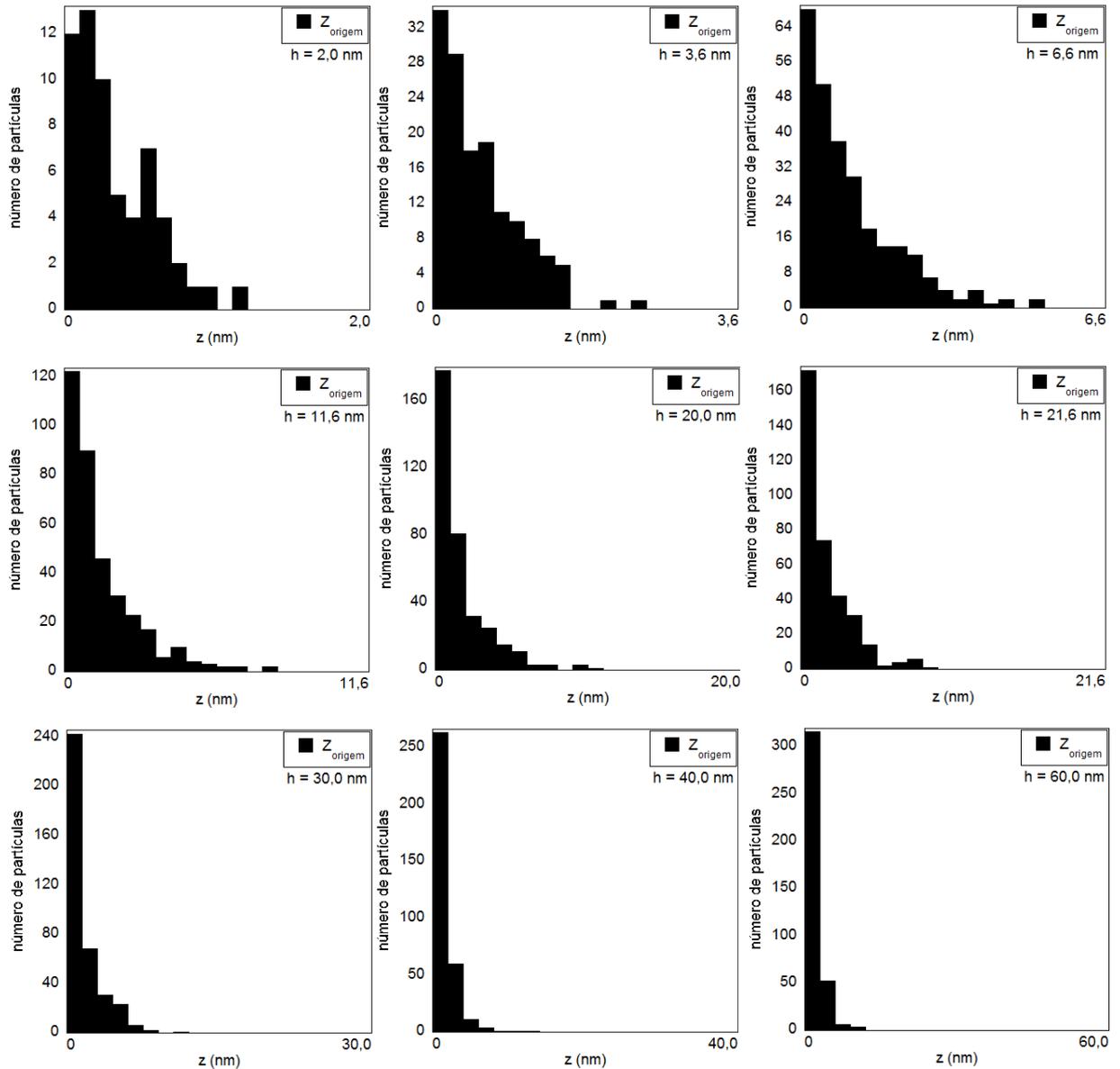


Figura 5.17. Distribuição do número de partículas ejetadas de uma profundidade de origem (Z_{origem}) para espessuras de filme de 2,0 nm, 3,6 nm, 6,6 nm, 11,6 nm, 20,0 nm, 21,6 nm, 30,0 nm, 40,0 nm, e 60,0 nm em um sólido amorfo com o cilindro R4T25.

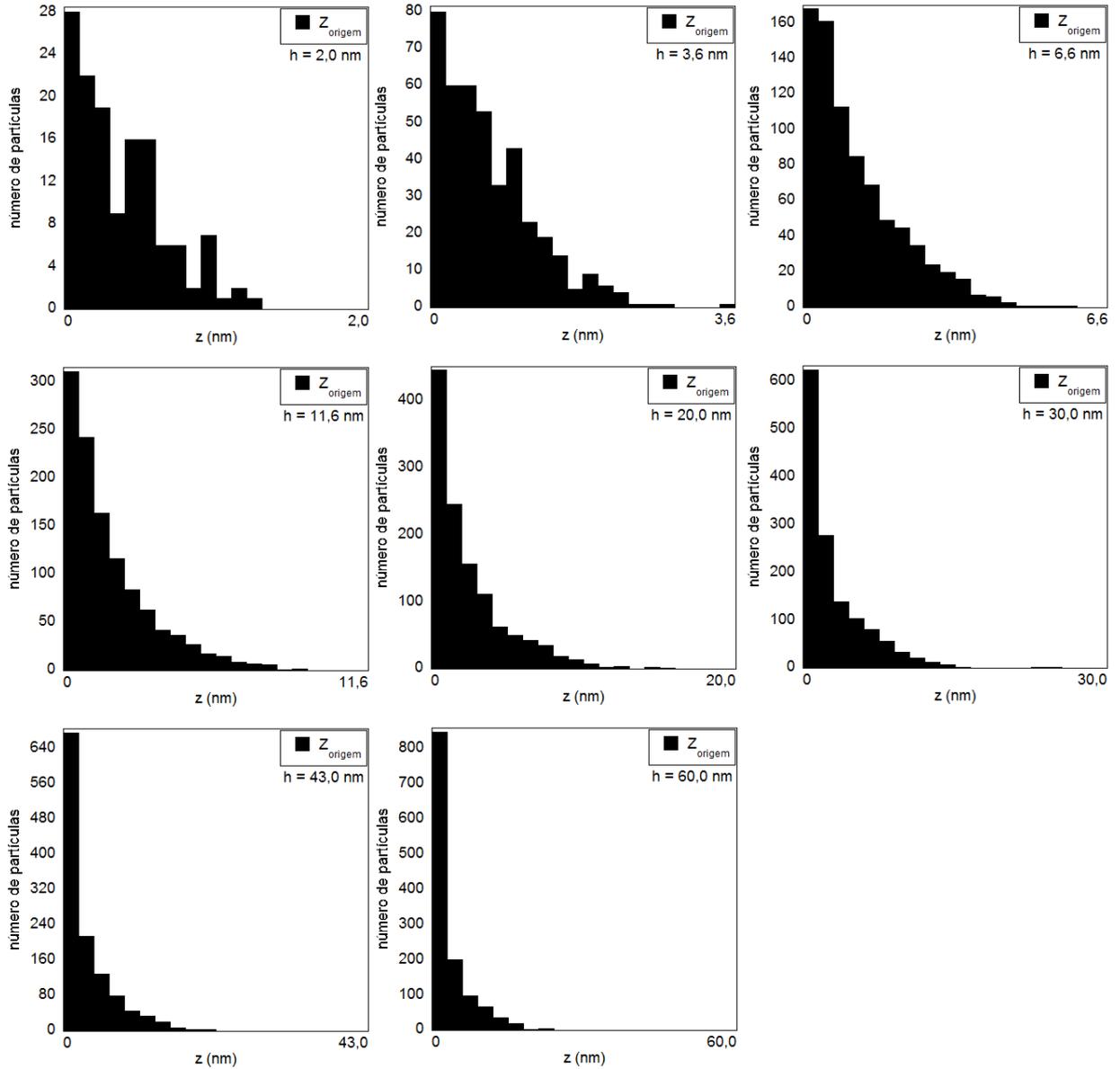


Figura 5.18. Distribuição do número de partículas ejetadas de uma profundidade de origem (Z_{origem}) para espessuras de filme de 2,0 nm, 3,6 nm, 6,6 nm, 11,6 nm, 20,0 nm, 30,0 nm, 43,0 nm, e 60,0 nm em um sólido amorfo com o cilindro R6T25.

5.2.2. Comparação com dados experimentais

Depois de simular e realizar medidas para todas as combinações de r_{cyl} e T^* para um sólido molecular amorfo, os resultados que melhor se ajustaram aos valores experimentais de referência foram para uma excitação com R6T25. A Figura 5.19 exibe os valores das dimensões medidas para esse sistema em função da espessura do filme, comparando com os resultados das simulações com dados experimentais disponíveis para íons de 923 MeV Pb e 600 MeV de Au..

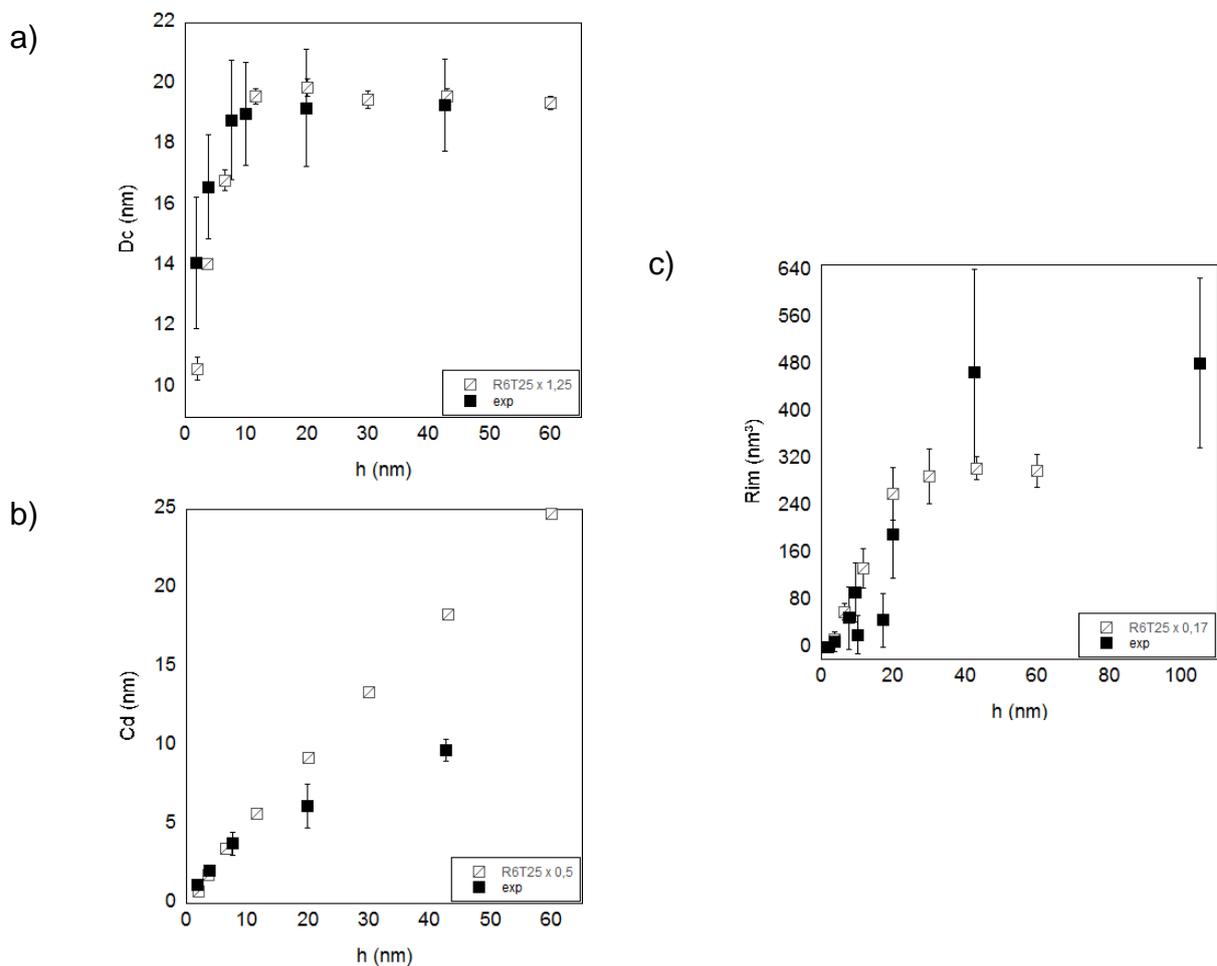


Figura 5.19. Comportamento do a) diâmetro da cratera (D_c), da b) profundidade da cratera (C_d), e do c) volume da protuberância (R_{im}) da trilha R6T25 (quadrados brancos) em um sólido amorfo, comparado com dados experimentais (quadrados pretos).

Os resultados quantitativos para as simulações com parâmetros de excitação R6T25 em um sólido amorfo mostraram boa correlação qualitativa para o diâmetro da cratera (D_c), sendo necessário usar um fator multiplicativo de 1,25 para encontrar o melhor ajuste quantitativo com os valores experimentais. A profundidade da cratera (C_d) foi maior em valores absolutos que os valores experimentais, e não alcançou uma espessura de saturação dentro dos valores de h simulados. Contudo, essa medida não invalida o método de simulação deste trabalho para esta dimensão da cratera, visto que outras condições de trilha, como R4T25, apresentaram a saturação da profundidade da cratera indicada pelos resultados experimentais. Para os valores do volume da protuberância (rim) usando R6T25 foi obtido ajuste com os dados experimentais aplicando um fator multiplicativo igual a 0,17. Tanto os resultados das simulações quanto dos experimentos para o volume do rim e o diâmetro da cratera mostram que o volume do rim é mais sensível à redução da espessura do filme que o diâmetro da cratera. Isso porque fica claro pela análise do $h_{\text{crítico}}$ do volume do rim, que muito maior que o $h_{\text{crítico}}$ do diâmetro da cratera. Além disso, os resultados do volume do rim, do diâmetro da cratera (D_c) e da profundidade do rim (C_d) para R6T25 foram comparados com dados coletados de um modelo analítico de soma de impulsos [76]. Devido à boa correlação encontrada entre esses resultados da simulação e do $z_{\text{origem}} \leq h/2$ previsto no modelo de pulso de pressão [76], os resultados dessas simulações foram incluídos na publicação mostrada no Anexo B deste trabalho.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho apresentamos uma gama de simulações por dinâmica molecular de filmes moleculares ultrafinos perturbados por uma região cilíndrica superaquecida e interagindo pelo potencial de LJ, adaptado a energias de coesão próximas de materiais poliméricos. As simulações foram aplicadas em sólidos cristalinos e amorfos usando diferentes combinações de raio e temperatura da trilha de excitações (simulando diferentes valores de energia depositada pelos íons), tendo por foco a investigação do efeito da espessura do filme na magnitude dos danos criados.

Nas simulações foi possível identificar *sputtering*, fluxo de material fundido (*melt flow*) e pulso de pressão (*pressure pulse*) como os mecanismos responsáveis pela produção dos defeitos de superfície (cratera e região protuberante) decorrentes da deposição de energia por um íon altamente energético. A participação do mecanismo de *melt flow* teve papel mais importante que os demais na formação do *rim*. As dimensões das crateras e protuberâncias (*rim*) geradas nas simulações computacionais por dinâmica molecular mostraram dependência com a espessura dos filmes ultrafinos, similares ao que foi encontrado em medidas experimentais. Houve ótima concordância qualitativa entre simulação e experimentos. Em razão da simplicidade do modelo de sólido e do tipo de interações usados, fatores de correção tiveram de ser aplicados para coincidir numericamente os valores das dimensões dos defeitos encontrados nas simulações com os valores experimentais disponíveis. O aumento da densidade de energia da região da trilha iônica pelo aumento do raio da trilha alterou diretamente a espessura de filme a partir da qual puderam ser observados efeitos de confinamento espacial. Para filmes com espessuras menores que esse limite, os efeitos da radiação nas dimensões das crateras e protuberâncias formadas foram enfraquecidos, e a quantidade das partículas ejetadas (rendimento do *sputtering*) foi cada vez menor. A profundidade

de origem (z_{origem}) dessas partículas ejetadas nos filmes amorfos com espessura $h \leq 43,0$ nm foi $z_{origem} \leq h/2$.

A troca de um sólido cristalino, usado com sucesso em trabalhos anteriores, para um sólido amorfo trouxe de forma geral resultados mais próximos do que se encontra experimentalmente. Defeitos não esperados em polímeros, como *voids*, foram eliminados quando as moléculas dos filmes ultrafinos foram dispostas aleatoriamente em conformação amorfa. Sabendo que materiais poliméricos tem alta complexidade estrutural das cadeias, que envolvem dobras, torções e entrelaçamentos de cadeias, os resultados obtidos das simulações deste trabalho usando um sólido molecular amorfo com partículas interagindo pelo potencial de Lennard-Jones para modelar filmes ultrafinos apresentaram ótimo acordo com um modelo analítico [76] e com dados experimentais para filmes ultrafinos de polímeros de espessuras variadas [24] disponíveis. Dessa forma, a comparação desses dados foi publicada em um artigo recentemente aceito em uma revista internacional, que pode ser acessada no Anexo B, que trata dos efeitos do confinamento de trilhas iônicas em filmes poliméricos ultrafinos.

Apesar dos resultados satisfatórios encontrados neste trabalho, o potencial usado, que por ser simples permite modelar um sólido onde um grande número de partículas interage entre si, limita seriamente o acesso à descrição de propriedades do material e a resultados quantitativamente em acordo com a realidade. Somente através de simulações mais realistas do sólido polimérico, incluindo cadeias de moléculas e potenciais de interação mais elaborados, como realizado em outros trabalhos [121, 124, 140], é que se espera obter cratera e *rim* com valores quantitativos mais próximos dos experimentais.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se para trabalhos futuros a implementação de potenciais mais realistas na modelagem do material polimérico, o uso de substratos com partículas com massa distinta da massa do material do filme, e o aumento da caixa de simulação, nas direções x e y para avaliar em detalhes o efeito de diferentes dE/dx_{eff} , da ordem de até ~ 5 keV/nm, nos efeitos de confinamento.

Em outro projeto de mestrado será investigado o uso do potencial de FENE na modelagem de um sólido composto por cadeias de átomos, sendo aplicado o modelo do *thermal spike* para avaliar o novo modelo, estruturalmente mais realista, no estudo dos efeitos do confinamento eletrônico em uma dimensão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. W. Mayer and S. S. Lau, *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*: Macmillan, 1990.
- [2] F. Seitz and J. S. Koehler, *Solid State Physics* vol. Vol. 2, 1956.
- [3] A. V. Krashennnikov and F. Banhart, "Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 723-733, Oct 2007.
- [4] Y. J. Jung, Y. Homma, R. Vajtai, Y. Kobayashi, T. Ogino, and P. M. Ajayan, "Straightening suspended single walled carbon nanotubes by ion irradiation," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1109-1113, Jun 2004.
- [5] R. O. Ebewele, *Polymer Science and Technology*: Taylor & Francis, 2000.
- [6] R. Papaleo, M. Silva, R. Leal, P. Grande, M. Roth, B. Schattat, *et al.*, "Direct Evidence for Projectile Charge-State Dependent Crater Formation Due to Fast Ions," *Physical Review Letters*, vol. 101, 2008.
- [7] R. S. Thomaz, L. G. Barbosa, M. R. Silva, C. R. B. Esteves, and R. M. Papaleo, "Surface tracks on ultra-thin polymer films," *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics, Vol 10, No 4*, vol. 10, pp. 611-613, 2013.
- [8] G. R. Choppin, J. O. Liljenzin, and J. Rydberg, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [9] E. M. Bringa and R. E. Johnson, "Molecular dynamics study of non-equilibrium energy transport from a cylindrical track: I. Test of "spike" models," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 143, pp. 513-535, 10/1/ 1998.
- [10] E. M. Bringa, R. E. Johnson, and L. Dutkiewicz, "Molecular dynamics study of non-equilibrium energy transport from a cylindrical track: Part II: Spike models for sputtering yield," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 152, pp. 267-290, 5// 1999.
- [11] E. M. Bringa, R. E. Johnson, and M. Jakas, "Molecular-dynamics simulations of electronic sputtering," *Physical Review B*, vol. 60, pp. 15107-15116, Dec 1999.
- [12] E. M. Bringa and R. E. Johnson, "Coulomb explosion and thermal spikes," *Physical Review Letters*, vol. 88, Apr 2002.
- [13] H. M. Urbassek, H. Kafemann, and R. E. Johnson, "Atom ejection from a fast-ion track - a molecular-dynamics study," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 786-795, Jan 1994.

- [14] E. M. Bringa, M. Jakas, and R. E. Johnson, "Spike models for sputtering: Effect of the surface and the material stiffness," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 164–165, pp. 762-771, 4// 2000.
- [15] J. A. L. Rabone, A. Carter, A. J. Hurford, and N. H. de Leeuw, "Modelling the formation of fission tracks in apatite minerals using molecular dynamics simulations," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 35, pp. 583-596, 2008/12/01 2008.
- [16] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, and C. Trautmann, "Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 277, pp. 28-39, 4/15/ 2012.
- [17] A. Krashennnikov and K. Nordlund, "Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, APR 1 2010 2010.
- [18] G. S. Ayton, W. G. Noid, and G. A. Voth, "Systematic Coarse Graining of Biomolecular and Soft-Matter Systems," *MRS Bulletin*, vol. 32, pp. 929-934, 2007.
- [19] G. Zhao, J. R. Perilla, E. L. Yufenyuy, X. Meng, B. Chen, J. Ning, *et al.*, "Mature HIV-1 capsid structure by cryo-electron microscopy and all-atom molecular dynamics," *Nature*, vol. 497, pp. 643-646, 05/30/print 2013.
- [20] D. Fenyo, B. U. R. Sundqvist, B. R. Karlsson, and R. E. Johnson, "Molecular-dynamics study of electronic sputtering of large organic-molecules," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 1895-1902, Aug 1990.
- [21] E. Bringa, R. Johnson, and R. Papaleo, "Crater formation by single ions in the electronic stopping regime: Comparison of molecular dynamics simulations with experiments on organic films," *Physical Review B*, vol. 65, MAR 1 2002 2002.
- [22] R. M. Papaleo, "Fast-ion-induced sputtering of polymers," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 131, pp. 121-134, Aug 1997.
- [23] R. M. Papaléo, "Surface tracks and cratering in polymers," in *Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers*, ed Berlim: Springer, 2004.
- [24] R. M. Papaléo, R. Thomaz, L. I. Gutierrez, V. M. de Menezes, D. Severin, C. Trautmann, *et al.*, "Confinement effects of ion tracks in ultra-thin polymer films," *To be published.*, 2015.
- [25] D. M. Ruck, "Ion induced modification of polymers at energies between 100 keV and 1 GeV applied for optical waveguides and improved metal adhesion," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms*, vol. 166, pp. 602-609, 2000.
- [26] W. Hong, H. J. Woo, H. W. Choi, Y. S. Kim, and G. D. Kim, "Optical property modification of PMMA by ion- beam implantation," *Applied Surface Science*, vol. 169-170, pp. 428-432, 2001.

- [27] B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz, *et al.*, "Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements," *Nat Nano*, vol. 3, pp. 626-631, 10/print 2008.
- [28] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferreacut, V. Kottler, J. Jamet, Y. Chen, *et al.*, "Planar Patterned Magnetic Media Obtained by Ion Irradiation," vol. 280, ed: Science, 1998, p. 1919.
- [29] C. Esteves, R. Thomaz, L. Gutierrez, and R. Papaleo, "Effect of ion irradiation on the thermal stability of thin polymer films," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, vol. 314, pp. 71-76, NOV 1 2013 2013.
- [30] R. Thomaz, L. Barbosa, M. Silva, C. Esteves, R. Papaleo, S. Calvez, *et al.*, "Surface tracks on ultra-thin polymer films," *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics, Vol 10, No 4*, vol. 10, pp. 611-613, 2013 2013.
- [31] R. S. Thomaz, C. T. de Souza, and R. M. Papaleo, "Influence of light-ion irradiation on the heavy-ion track etching of polycarbonate," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 104, pp. 1223-1227, Sep 2011.
- [32] T. C., "Micro- and Nanoengineering with Ion Tracks," in *Ion Beams in Nanoscience and Technology (Particle Acceleration and Detection)*, ed Heidelberg: Springer, 2010, pp. 369-387.
- [33] F. Aumayr, S. Facsko, A. El-Said, C. Trautmann, and M. Schleberger, "Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 23, OCT 5 2011 2011.
- [34] J. P. Thomas and A. Cachard, *Material characterization using ion beams*: Plenum Press, 1978.
- [35] R. Spohr and K. Bethge, *Ion Tracks and Microtechnology: Principles and Applications*: Informatica International, Incorporated, 1990.
- [36] R. D. Cooper, R. W. Wood, and U. S. A. E. C. D. o. B. a. E. Research, *Physical mechanisms in radiation biology: proceedings of a conference held at Airlie, Virginia, Oct. 11 to 14, 1972*: Technical Information Center, Office of Information Services, U.S. Atomic Energy Commission, 1974.
- [37] R. Hellborg, H. J. Whitlow, and Y. Zhang, *Ion Beams in Nanoscience and Technology*: Springer, 2009.
- [38] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, "SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, pp. 1818-1823, 6// 2010.
- [39] D. Fink, *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*: Springer, 2004.
- [40] D. A. Young, "ETCHING OF RADIATION DAMAGE IN LITHIUM FLUORIDE," *Nature*, vol. 182, pp. 375-377, 1958.
- [41] R. L. Fleischer, *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*: University of California Press, 1975.

- [42] E. C. H. Silk and R. S. Barnes, "EXAMINATION OF FISSION FRAGMENT TRACKS WITH AN ELECTRON MICROSCOPE," *Philosophical Magazine*, vol. 4, pp. 970-972, 1959.
- [43] R. M. Papaléo, *Fast-ion-induced Sputtering and Modification of Molecular Solids*: Acta Universitatis Upsaliensis, 1996.
- [44] G. Schiwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufenbiel, and P. Grande, "Femtosecond dynamics - snapshots of the early ion-track evolution," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, vol. 226, pp. 682-704, 2004.
- [45] E. J. Kobetich and R. Katz, "ENERGY DEPOSITION BY ELECTRON BEAMS AND DELTA RAYS," *Physical Review*, vol. 170, pp. 391-&, 1968.
- [46] J. L. Magee and A. Chatterjee, "Radiation-chemistry of heavy-particle tracks .1. general-considerations," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, pp. 3529-3536, 1980.
- [47] G. R. Freeman, *Kinetics of Nonhomogeneous Processes: A Practical Introduction for Chemists, Biologists, Physicists, and Materials Scientists*: John Wiley & Sons Incorporated, 1987.
- [48] R. M. Papaléo, P. Demirev, J. Eriksson, P. Håkansson, B. U. R. Sundqvist, and R. E. Johnson, "Measurement of MeV Ion Track Structure in an Organic Solid," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 667-670, 07/22/ 1996.
- [49] F. Seitz, "ON THE DISORDERING OF SOLIDS BY ACTION OF FAST MASSIVE PARTICLES," *Discussions of the Faraday Society*, pp. 271-&, 1949.
- [50] G. Schiwietz, E. Luderer, and P. L. Grande, "Ion tracks — quasi one-dimensional nano-structures," *Applied Surface Science*, vol. 182, pp. 286-292, 10/22/ 2001.
- [51] U. Gonser, "Nano '58," *Nanostructured Materials*, vol. 6, pp. 517-520, // 1995.
- [52] G. Bonfiglioli, A. Ferro, and A. Mojoni, "ELECTRON MICROSCOPE INVESTIGATION ON NATURE OF TRACKS OF FISSION PRODUCTS IN MICA," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 2499-&, 1961.
- [53] M. Toulemonde, J. M. Constantini, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, and F. Studer, "Track creation in SiO₂ and BaFe₁₂O₁₉ by swift heavy ions: A thermal spike description," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 116, pp. 37-42, Aug 1996.
- [54] M. P. R. Waligorski, R. N. Hamm, and R. Katz, "The radial-distribution of dose around the path of a heavy-ion in liquid water," *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, vol. 11, pp. 309-319, 1986.
- [55] I. M. Lifshits, M. I. Kaganov, and L. V. Tanatarov, "On the theory of radiation-induced changes in metals," *Journal of Nuclear Energy. Part A. Reactor Science*, vol. 12, pp. 69-78, 5// 1960.
- [56] L. T. Chadderton and H. M. Montagu-Pollock, "Fission Fragment Damage to Crystal Lattices: Heat-Sensitive Crystals," *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 274, pp. 239-252, 1963.

- [57] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*: Springer, 2007.
- [58] M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, and E. Paumier, "Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 166, pp. 903-912, May 2000.
- [59] C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J. P. Girard, A. Hairie, *et al.*, "A high-resistivity phase induced by swift heavy-ion irradiation of Bi: a probe for thermal spike damage?," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 5, p. 4573, 1993.
- [60] R. E. Johnson and W. L. Brown, "Electronic mechanisms for sputtering of condensed-gas solids by energetic ions," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, vol. 198, pp. 103-118, 1982.
- [61] S. V. Canevarolo, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*: Artliber, 2006.
- [62] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 2nd Edition*: Taylor & Francis, 1991.
- [63] SFSR, "Molecular Engineering in Polymer Science SSF programme: Polymer surfaces and thin polymer films," *Disponível: <http://www.fy.chalmers.se/projects/polymerscience/project_survey/polymer_surfaces/>*, Acesso em: 15 de julho de 2014.
- [64] M. E. Fragala, G. Compagnini, L. Torrasi, and O. Puglisi, "Ion beam assisted unzipping of PMMA," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 141, pp. 169-173, May 1998.
- [65] M. E. Fragala, G. Compagnini, and O. Puglisi, "Ion beam enhanced thermal depolymerization of poly(methyl methacrylate)," *Journal of Materials Research*, vol. 14, pp. 228-231, Jan 1999.
- [66] D. FINK, L. CHADDERTON, F. HOSOI, H. OMICHI, T. SASUGA, A. SCHMOLDT, *et al.*, "CHEMICAL MODIFICATION OF PMMA BY MEV AND GEV, LIGHT AND HEAVY, ION IRRADIATIONS," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, vol. 91, pp. 146-150, JUN 1994 1994.
- [67] L. Calcagno, G. Compagnini, and G. Foti, "Structural modification of polymer films by ion irradiation," *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, vol. 65, pp. 413-422, 1992.
- [68] F. Thibaudau, J. Cousty, E. Balanzat, and S. Bouffard, "Atomic-force-microscopy observations of tracks induced by swift kr ions in mica," *Physical Review Letters*, vol. 67, pp. 1582-1585, Sep 1991.
- [69] I. H. Wilson, "Scanning tunneling microscope studies of sputtering," *Surface and Interface Analysis*, vol. 20, pp. 637-644, Jul 1993.
- [70] R. Neumann, "Scanning probe microscopy of ion-irradiated materials," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 151, pp. 42-55, May 1999.

- [71] D. Daya, A. Hallen, P. Hakansson, B. Sundqvist, and C. Reimann, "Scanning force microscopy study of surface tracks induced in mica by 78.2-MeV I-127 ions," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, vol. 103, pp. 454-465, DEC 1995 1995.
- [72] L. Farenzena, R. Livi, M. de Araujo, G. Bermudez, and R. Papaleo, "Cratering and plastic deformation in polystyrene induced by MeV heavy ions: Dependence on the molecular weight," *Physical Review B*, vol. 63, MAR 1 2001 2001.
- [73] J. Eriksson, J. Rottler, and C. T. Reimann, "Fast-ion-induced surface tracks in bioorganic films," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 175, pp. 293-308, May 1998.
- [74] R. Papaleo, L. de Oliveira, L. Farenzena, M. de Araujo, and R. Livi, "Probing thermomechanical behavior of polymers at the nanometer scale with single-ion bombardment and scanning force microscopy," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 11273-11276, NOV 1 2000 2000.
- [75] R. Papaleo, R. Leal, C. Trautmann, and E. Bringa, "Cratering by MeV-GeV ions as a function of angle of incidence," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, vol. 206, pp. 7-12, MAY 2003 2003.
- [76] R. E. Johnson, B. Sundqvist, A. Hedin, and D. Fenyo, "Sputtering by fast ions based on a sum of impulses," *Physical Review B*, vol. 40, pp. 49-53, JUL 1 1989 1989.
- [77] J. Eriksson, J. Kopniczky, G. Brinkmalm, R. M. Papaleo, P. Demirev, C. T. Reimann, *et al.*, "Heavy-ion-induced sputtering and cratering of biomolecular surfaces," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 101, pp. 142-147, Jun 1995.
- [78] C. T. Reimann, J. Kopniczky, E. Wistus, J. Eriksson, P. Hakansson, and B. U. R. Sundqvist, "MeV-atomic-ion-induced surface tracks in Langmuir-Blodgett films and L-valine crystals studied by scanning force microscopy," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 151, pp. 147-158, Dec 1995.
- [79] R. Papaleo, L. Farenzena, M. de Araujo, R. Livi, M. Alurralde, and G. Bermudez, "Cratering in PMMA induced by gold ions: dependence on the projectile velocity," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, vol. 148, pp. 126-131, JAN 1999 1999.
- [80] R. M. Papaleo, "Surface tracks on polymers: A means to probe material properties at the nanometer scale?," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 191, pp. 669-674, May 2002.
- [81] P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*: Clarendon Press, 1987.
- [82] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*: Cambridge University Press, 2004.
- [83] K. Schmidt and D. Ceperley, "Monte Carlo Techniques for Quantum Fluids, Solids and Droplets," in *The Monte Carlo Method in Condensed Matter*

- Physics*. vol. 71, K. Binder, Ed., ed: Springer Berlin Heidelberg, 1992, pp. 205-248.
- [84] K. Binder, *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*: Oxford University Press, USA, 1995.
- [85] K. Binder, J. Horbach, W. Kob, W. Paul, and F. Varnik, "Molecular dynamics simulations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. S429, 2004.
- [86] E. L. Pollock and D. M. Ceperley, "Simulation of quantum many-body systems by path-integral methods," *Physical Review B*, vol. 30, pp. 2555-2568, 09/01/1984.
- [87] A. Ramasubramaniam and E. A. Carter, "Coupled Quantum–Atomistic and Quantum–Continuum Mechanics Methods in Materials Research," *MRS Bulletin*, vol. 32, pp. 913-918, 2007.
- [88] B. R. Gelin, *Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties*: Hanser Publishers, 1994.
- [89] L. Verlet, "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules," *Physical Review*, vol. 159, pp. 98-103, 07/05/1967.
- [90] H. C. Andersen, "Rattle: A "velocity" version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations," *Journal of Computational Physics*, vol. 52, pp. 24-34, 10//1983.
- [91] M. Term and 2005, "Part III Course M10 Computer Simulation Methods In Chemistry and Physics," ed: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2014, p. 122.
- [92] S. Yip, *Handbook of Materials Modeling*: Springer Netherlands, 2007.
- [93] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems," *Physical Review B*, vol. 37, pp. 6991-7000, 04/15/1988.
- [94] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," *Physical Review B*, vol. 38, pp. 9902-9905, 11/15/1988.
- [95] W. B. a. O. A. S. a. J. A. H. a. S. J. S. a. B. N. a. S. B. S. Donald, "A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 783, 2002.
- [96] Y. Li, B. C. Abberton, M. Kröger, and W. K. Liu, "Challenges in Multiscale Modeling of Polymer Dynamics," ed: Polymers, 2013 pp. 751-832.
- [97] M. J. Buehler and T. Ackbarow, "Fracture mechanics of protein materials," *Materials Today*, vol. 10, pp. 46-58, 9//2007.
- [98] K. Kremer and G. S. Grest, "Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, pp. 5057-5086, 1990.
- [99] FSU, "MD Molecular dynamics - Florida State University," *Disponível: <http://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/cpp_src/md/md.html>*, Acesso em: 03 de fevereiro de 2015.

- [100] A. A. V. Ignácio and V. J. M. Ferreira Filho, "MPI: uma ferramenta para implementação paralela," *Pesquisa Operacional*, vol. 22, pp. 105-116, 2002.
- [101] J. E. Stone, J. C. Phillips, P. L. Freddolino, D. J. Hardy, L. G. Trabuco, and K. Schulten, "Accelerating molecular modeling applications with graphics processors," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 28, pp. 2618-2640, 2007.
- [102] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, pp. 1-19, 3/1/ 1995.
- [103] W. Smith and T. R. Forester, "DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package," *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, pp. 136-141, 6// 1996.
- [104] K. Refson, "Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers," *Computer Physics Communications*, vol. 126, pp. 310-329, 4/11/ 2000.
- [105] J. Stadler, R. Mikulla, and H. R. Trebin, "IMD: A Software Package for Molecular Dynamics Studies on Parallel Computers," *International Journal of Modern Physics C*, vol. 08, pp. 1131-1140, 1997/10/01 1997.
- [106] L. Kalé, R. Skeel, M. Bhandarkar, R. Brunner, A. Gursoy, N. Krawetz, *et al.*, "NAMD2: Greater Scalability for Parallel Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 151, pp. 283-312, 5/1/ 1999.
- [107] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel, "GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis," *Molecular modeling annual*, vol. 7, pp. 306-317, 2001/08/01 2001.
- [108] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus, "CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 4, pp. 187-217, 1983.
- [109] D. A. Pearlman, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham lii, S. DeBolt, *et al.*, "AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules," *Computer Physics Communications*, vol. 91, pp. 1-41, 9/2/ 1995.
- [110] S. Alexander, "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, p. 015012, 2010.
- [111] A. Stukowski, "Ovito - Open visualization tool," *Disponível em: <<http://ovito.org/>>*, Acesso em: 16 janeiro 2015.
- [112] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, "VMD: Visual molecular dynamics," *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, pp. 33-38, 2// 1996.
- [113] M. Biasini, V. Mariani, J. Haas, S. Scheuber, A. D. Schenk, T. Schwede, *et al.*, "OpenStructure: a flexible software framework for computational structural biology," *Bioinformatics*, vol. 26, pp. 2626-2628, 2010.

- [114] S. Plimpton, A. Thompson, P. Crozier, and A. Kohlmeyer, "LAMMPS Molecular Dynamics Simulator," *Disponível em:* <http://www.lammps.sandia.gov/>, Acesso em: 16 janeiro 2015.
- [115] T. J. Colla, R. Aderjan, R. Kissel, and H. M. Urbassek, "Sputtering of Au (111) induced by 16-keV Au cluster bombardment: Spikes, craters, late emission, and fluctuations," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 8487-8493, 09/15/ 2000.
- [116] K. Nordlund, T. T. Järvi, K. Meinander, and J. Samela, "Cluster ion–solid interactions from meV to MeV energies," *Applied Physics A*, vol. 91, pp. 561-566, 2008/06/01 2008.
- [117] D. M. Duffy and A. M. Rutherford, "Including the effects of electronic stopping and electron–ion interactions in radiation damage simulations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 016207, 2007.
- [118] K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, and J. Tarus, "Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 7556-7570, 04/01/ 1998.
- [119] E. Bringa, E. Hall, R. Johnson, and R. Papaleo, "Crater formation by ion bombardment as a function of incident angle," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms*, vol. 193, pp. 734-738, JUN 2002 2002.
- [120] A. A. Leino, S. L. Daraszewicz, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, B. Afra, *et al.*, "Structural analysis of simulated swift heavy ion tracks in quartz," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 326, pp. 289-292, 5/1/ 2014.
- [121] A. Delcorte, O. A. Restrepo, K. Hamraoui, and B. Czerwinski, "Cluster impacts in organics: microscopic models and universal sputtering curves," *Surface and Interface Analysis*, vol. 46, pp. 46-50, 2014.
- [122] E. M. Bringa and R. E. Johnson, "Electronic sputtering of solid O₂," *Surface Science*, vol. 451, pp. 108-115, 4/20/ 2000.
- [123] C. Anders, G. Ziegenhain, C. J. Ruestes, E. M. Bringa, and H. M. Urbassek, "Crater formation by nanoparticle impact: contributions of gas, melt and plastic flow," *New Journal of Physics*, vol. 14, p. 083016, 2012.
- [124] B. Czerwinski, Z. Postawa, B. J. Garrison, and A. Delcorte, "Molecular dynamics study of polystyrene bond-breaking and crosslinking under C₆₀ and Ar_n cluster bombardment," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 303, pp. 23-27, 5/15/ 2013.
- [125] K. Nordlund, "Computational materials science of ion irradiation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 188, pp. 41-48, 4/ 2002.
- [126] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard, "Dynamics of radiation damage," *Physical Review*, vol. 120, pp. 1229-1253, 1960.
- [127] S. Banerjee, R. E. Johnson, S. T. Cui, and P. T. Cummings, "Molecular-dynamics simulation of prompt sputtering of a molecular-solid at high-excitation densities," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 12707-12714, Jun 1991.

- [128] H. H. Andersen, "Computer simulations of atomic collisions in solids with special emphasis on sputtering," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 18, pp. 321-343, Feb 1987.
- [129] S. Cui, R. E. Johnson, and P. T. Cummings, "Classical dynamics description of low-energy cascades in solids - atomic ejection from solid argon," *Surface Science*, vol. 207, pp. 186-206, Dec 1988.
- [130] D. Fenyo and R. E. Johnson, "Computer Experiments on Molecular Ejection from an Amorphous Solid - Comparison to an Analytic Continuum Mechanical Model," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5090-5099, Sep 1992.
- [131] R. JOHNSON, B. SUNDQVIST, A. HEDIN, and D. FENYO, "Sputtering by fast ions based on a sum of impulses," *Physical Review B*, vol. 40, pp. 49-53, JUL 1 1989 1989.
- [132] J. Polvi, P. Luukkonen, K. Nordlund, T. T. Järvi, T. W. Kemper, and S. B. Sinnott, "Primary Radiation Defect Production in Polyethylene and Cellulose," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, pp. 13932-13938, 2012/11/29 2012.
- [133] K. Beardmore and R. Smith, "Ion bombardment of polyethylene," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 102, pp. 223-227, 8// 1995.
- [134] A. Delcorte and B. J. Garrison, "Kiloelectronvolt Argon-Induced Molecular Desorption from a Bulk Polystyrene Solid," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 15652-15661, 2004/10/01 2004.
- [135] A. Delcorte and B. J. Garrison, "High Yield Events of Molecular Emission Induced by Kiloelectronvolt Particle Bombardment," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 6785-6800, 2000/07/01 2000.
- [136] PUCRS and IDEIA, "Laboratório de Alto Desempenho. Hardware.," *Disponível em:*
<<http://www3.pucrs.br/portal/page/portal/ideia/Capa/LAD/LADInfraestrutura/LADInfraestruturaHardware>>, Acesso em: 16 janeiro 2015.
- [137] G. Szenes, K. Havancsák, V. Skuratov, P. Hanák, L. Zsoldos, and T. Ungár, "Application of the thermal spike model to latent tracks induced in polymers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 166–167, pp. 933-937, 5/2/ 2000.
- [138] E. M. Bringa and R. E. Johnson, "Sputtering of nano-grains by energetic ions," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. 193, pp. 365-370, 2002.
- [139] K. Nordlund, J. Keinonen, M. Ghaly, and R. S. Averback, "Coherent displacement of atoms during ion irradiation," *Nature*, vol. 398, pp. 49-51, 03/04/print 1999.
- [140] A. Delcorte, C. Leblanc, C. Poleunis, and K. Hamraoui, "Computer Simulations of the Sputtering of Metallic, Organic, and Metal–Organic Surfaces with Bin and C60 Projectiles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 2740-2752, 2013/02/14 2013.

**ANEXO A: ENTRADA PARA O PROGRAMA LAMMPS DE UMA
SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR DE UM SÓLIDO
MOLECULAR CRISTALINO DE LENNARD-JONES**

```

units          lj
dimension      3
boundary       p p s
atom_style     atomic
neighbor       0.3 bin
neigh_modify   every 1 delay 2 check yes

#VARIABLES
#Target size
variable       H equal 50.0
variable       L equal 50.0
variable       Lm equal ($L-2.0)
variable       Ll equal ($L-1.0)

#spike center and radius
variable       x equal 0.0
variable       y equal 0.0
variable       r equal 4.0
# Spike temperature and heating time
variable       SPKTime equal 200.0
variable       SPKTemp1 equal 25.00

# CREATE GEOMETRY
lattice        fcc 1.0675 orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
region         box block -${L} ${L} -${L} ${L} -${H} ${H}
create_box     1 box
mass           1 1.0

```

```

#Create Atoms
region      target block -${L} ${L} -${L} ${L} -${H} ${H}
create_atoms 1 region target

#POTENTIALS
pair_style lj/cut 2.5
pair_coeff 1 1 1.0 1.0 2.5

#REGIONS
# Central region
region targetm block -${Lm} ${Lm} -${Lm} ${Lm} -INF INF
group film region targetm
# Fix border side region
region targetml block -${Li} ${Li} -${Li} ${Li} -INF INF
region targetf intersect 2 target targetml side out
group fix-border region targetf
# Damped region between center and border.
region targetlf intersect 2 targetm target side out

group filmlf region targetlf
region targetl intersect 2 targetml targetlf
group filml region targetl
group mob union film filml

#Integrator + compute
fix 1 all nve
compute 1 film ke/atom
compute 2 film centro/atom fcc
compute 3 film pe/atom
compute 4 film stress/atom pair
compute new3d film temp

#VELOCITIES
velocity mob create 0.1 134231 temp new3d

```

#THERMALIZE

thermo 50

thermo_style custom step temp pe ke etotal press vol pxx pyy pzz

thermo_modify temp new3d norm yes

fix 2 film temp/rescale 1 0.10 0.10 0.05 1.0

fix 3 filml langevin 0.10 0.10 50.0 699483

fix 4 fix-border setforce 0.0 0.0 0.0

velocity fix-border set 0.0000 0.0000 0.0000

timestep 0.001

run 1000

#run 1

#SPIKE SETTINGS & HEATING

reset_timestep 0

unfix 2

unfix 3

fix 3 filml langevin 0.1 0.1 50.0 399481

dump for all atoms

dump 1 all custom 5000 dump.spk.* x y z c_1 c_2 type vx vy vz id c_3 c_4[1] c_4[2]
c_4[3]

restart 25000 restart.*

#HOT SPIKE

region track cylinder z \$x \$y \$r 70.66 INF units box

group trackatoms region track

fix 6 trackatoms temp/rescale 1 0.1 \${SPKTemp1} 0.1 1.0

Dump track info

dump trackini trackatoms custom 200 dump.trackini.* x y z c_1 c_2 type vx vy vz id
c_3 c_4[1] c_4[2] c_4[3]

```
# Heating time  
timestep 0.0005  
run ${SPKTime}
```

```
#SPIKE EVOLUTION  
unfix 6  
undump trackini
```

```
fix 5 all dt/reset 1 0.0001 0.001 0.01 units box  
thermo 100  
thermo_style custom step temp pe ke etotal press vol pxx pyy pzz f_5[1]  
thermo_modify temp new3d norm yes
```

```
run 10000  
unfix 5  
timestep 0.001  
thermo_style custom step temp pe ke etotal press vol pxx pyy pzz  
thermo_modify temp new3d norm yes  
run 100000
```

ANEXO B: ARTIGO ACEITO – PHYSICAL REVIEW LETTERS

Confinement effects of ion tracks in ultrathin polymer films

R. M. Papaléo,¹ R. Thomaz,¹ L. I. Gutierrez,¹ V. M. de Menezes,² D. Severin,³ C. Trautmann,^{3,4} D. Tramontina,⁵ E. M. Bringa,⁵ and P. L. Grande⁶

¹*Faculdade de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga 6681, 90619-900 Porto Alegre, Brazil*

²*Campus Laranjeiras do Sul, Universidade Federal da Fronteira Sul, BR 158 km 405, 85301-970, Laranjeiras do Sul, Brazil*

³*Materials Research, GSI Helmholtz Centre, Planckstr.1, 64291 Darmstadt, Germany*

⁴*Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße2, 64287 Darmstadt, Germany*

⁵*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, 5500, Argentina*

⁶*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brazil*

(Dated: February 20, 2015)

We show direct experimental evidence that radiation effects produced by single MeV heavy ions on a polymer surface are weakened when the length of the ion track in the material is confined into layers of a few tens of nanometers. Deviation from the bulk (thick film) behavior of ion-induced craters starts at a critical thickness as large as ~ 40 nm, due to suppression of long range additive effects of excited atoms along the track. Good agreement was found between the experimental results, molecular dynamic simulations, and an analytical model.

PACS numbers: 79.20.Rf, 61.80.Jh, 61.82.Pv, 81.16.Rf

Energetic charged particles have been extensively used to characterize and modify materials in a controlled way, leading to a large number of important applications encompassing, among others, microelectronics, radiotherapy treatment, geological dating, and engineering of nanomaterials [1–4]. The extreme levels of energy deposited via electronic excitation (reaching up to several keV/nm) along narrow (~ 1 -10 nm) tracks, are the basis of all unique radiation effects produced by high-energy ions in matter, including bond breaking [5], creation of defects [2], sputtering [6, 7], and cratering [8, 9]. Because of that, ion track formation and damage production by *individual* ions has been a central and persistent topic of research in radiation physics for decades [2, 3]. Recently, with the growing use of nanostructured systems in various types of technological devices, the understanding of specificities in energy deposition and damage production by radiation in matter at the nanoscale has become a critical issue. Unique effects of energetic ions on nanoscale systems have already been reported, and successfully applied to engineering of materials [10–13]. Nevertheless, very little has been reported so far on a direct comparison of radiation effects of heavy ions in a material at bulk and spatially confined conditions.

Here, polymer thin films have been used as a model system to probe radiation effects of individual MeV-GeV ion tracks confined in one dimension, following the changes in surface effects (cratering and plastic deformation) as the thickness of the films is systematically reduced. We provide direct experimental evidence that radiation effects at the surface are weakened when the length of the ion track in the material is below critical dimensions as large as ~ 40 nm. We argue that this reduction of the radiation “strength” upon confinement arises essentially

due to suppression of long range additive effects of excited atoms along the track.

Thin films of poly(methyl methacrylate) (PMMA, Polymer Standards, Mw \sim 132000 u and 370000 u) of thicknesses h varying from ~ 1 nm up to 100 nm were spin-coated from anisole solutions onto Si substrates (with a 2.3 nm native oxide layer). The samples were irradiated at the UNILAC accelerator at GSI, Darmstadt by 923-MeV Pb⁹⁺ and 2187-MeV Au⁹⁺ beams (q^+ indicates that the charge state of the ions had a distribution around equilibrium). Data obtained previously from samples irradiated with 597-MeV Au⁴⁸⁺ were also used for comparison [9]. Ion impact densities were ~ 10 ions/ μm^2 and the angles of incidence θ were set at 0° and 79° with respect to the surface normal. The ion impact features were characterized offline in air by means of scanning force microscopy (SFM) in the intermittent contact mode at a scan frequency of 1-2 Hz and 512 scan lines per image. Only images collected with high quality Si tips were stored and used for quantitative analysis. Special care was taken of using the same tip (or tips of similar quality) to image a set of samples covering all thicknesses. A detailed study on the influence of the tip on the metrology of surface tracks is published in [14].

Figure 1 shows representative SFM images of ion impact features on films of different thicknesses at normal incidence (a-e, 923-MeV Pb⁹⁺), and at grazing incidence (f-j, 2.2-GeV Au⁹⁺). The electronic stopping power of both ions are around 14-16 keV/nm. For the thicker layers ($h > 40$ nm), a nanometer-sized crater surrounded by a rim is formed at the point of ion impact (Fig. 1a). Under grazing beam incidence, elongated craters and protrusions appear along the direction of ion penetration (Fig. 1f). These are typical surface features seen on

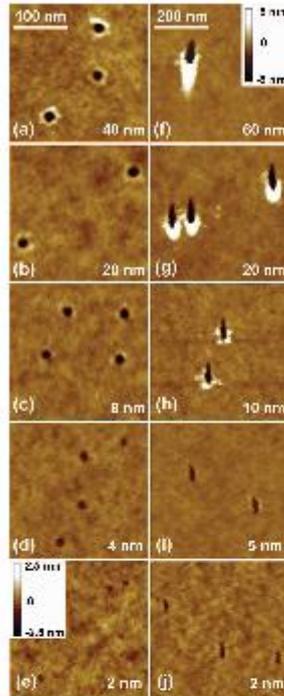


FIG. 1. (Color online) SFM images of PMMA thin films of different thicknesses bombarded by (a-c) 923 MeV Pb^{92+} ions at normal incidence, and by (f-j) 2.2 GeV Au^{99+} ions at grazing incidence. The thickness of the layer is given in each image. The scale bar of 100 nm is for images (a) to (e); the 200 nm bar is for images (f) to (j). The height scale given in (f) is valid for all images, except in (e).

polymers [9, 14] and other organic materials [15] due to massive mass transport and particle ejection emerging from the core of MeV-GeV ion tracks. As the morphology and size of the surface features do not change with further increase in target thickness, this is what we call the “bulk” condition for this particular radiation effect. For films of thickness below ~ 40 nm, rims and tails quickly diminish in size. Craters also start to become slightly smaller but are less affected by the thickness reduction. At $h < 10$ nm, craters are still clearly observed but protrusions have been completely suppressed.

Figure 2 depicts quantitative data on averaged sizes of craters and rims as a function of layer thickness h for tracks produced by 923-MeV Pb and 597-MeV Au at normal incidence (solid symbols). All crater dimensions present a similar trend: saturation at large thicknesses and decrease in size for h below a certain critical value

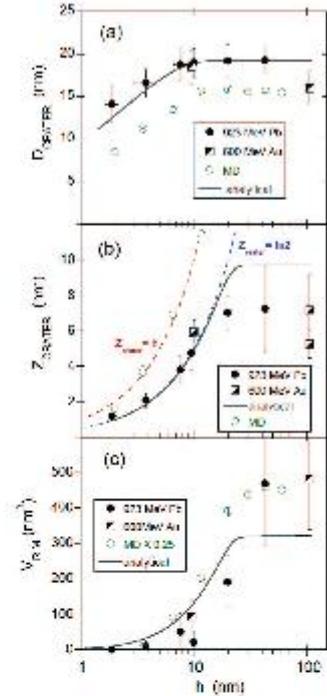


FIG. 2. (Color online) Averaged crater dimensions produced by single heavy ions on PMMA as a function of film thickness h for normal incidence: (a) crater diameter; (b) crater depth, and (c) volume of the protruded rim above the unperturbed surface position. In (b) a data point for $h=100$ nm measured with a blunt tip was also included. Solid lines show the results for the analytical model and open circles are simulation data (details in Supplemental Material).

h_c . However, h_c is not unique, but depends on the type of effect: $h_c \sim 40$ nm for the rim volume (Fig. 2c) and $h_c \sim 10$ nm for the crater diameter (Fig. 2a). We note that the decrease in the dimensions of the impact features with thickness for $h < h_c$ is not simply a matter of lack of material to be displaced or ejected in the ultrathin layers. For example, rim size starts to decrease well before a thickness comparable to the height of the protrusion at bulk conditions (~ 2 nm) is reached.

The formation of craters and protrusions due to a fast ion impact is usually attributed to local heating and/or to mechanical disturbances originating from the excited track core. In pure thermal models (as in the analytical thermal spike model), it is the energy density at the surface that controls particle ejection and cratering or hillock formation [7, 16]. Molecular Dynamics (MD)

simulations have also shown the importance of coherent movement of a volume of atoms (pressure waves), in addition to local heating, at high excitation densities [17, 18]. Such correlated momentum transfer seen on simulations and experiments with organic materials [6] has been analytically described by expansion models like the pressure pulse model [19]. In this model, atoms are set in motion by momentum transport from the excited track core region. The resultant impulse imparted to a volume of material at the surface is the sum of “mini” perturbations, each produced at and propagating diffusively from an element dz along the ion track. Such an approach provides a suitable and simple theoretical framework to apply to our experimental observations, because it allows us to estimate how the source of energy and momentum changes as the thickness of the layer h decreases.

The momentum imparted to an element of volume of the material at a radial distance ρ and depth z is:

$$p(\rho, z, h) = \frac{\beta}{n_M} \int_0^\infty -\nabla \epsilon(\rho, z, t, h) dt, \quad (1)$$

where n_M is the molecular number density. β is a material-dependent constant related to the fraction of energy gained by the molecules which appears as translational energy [19]. The procedure to estimate the time-dependent total deposited energy density $\epsilon(\rho, z, t, h)$ from the addition of all point sources along the track is described in detail in Refs. [17, 19] and outlined in the Supplemental Material [20]. An example of 2D maps of the normal component of the transferred momentum $p_z(\rho, z, h)$ for a thick and a thin film is given in Fig. S1 (Supplemental Material [20]). Assuming that the crater is formed from the ejection of particles receiving p_z larger than a critical value p_c^C , the crater radius and depth as a function of h can be readily extracted from the maps and compared to experimental results. Below, we present the overall qualitative behavior of the model, using the onset temperature for unzipping of PMMA chains into volatile monomer units ($T_c = 493$ K) to estimate the critical momentum for ejection ($p_c^C \cong \sqrt{3MKT_c}$). Other input parameters (such as diffusivity κ and the rate of energy dissipation $1/\tau$) and their effect on the calculations are presented in the Supplemental Material [20].

Curves for the crater diameter as a function of h are shown as solid lines in Fig. 2a. Despite the simplicity of the analytical approach, the match between the calculations based on the linear addition of energy sources and the experimental data is surprisingly good. The analytical model also predicts correctly the variation of the crater depth Z_{crater} with h seen experimentally (Fig. 2b). For thick samples, the predicted crater profile is a half-sphere with $Z_{crater} = D_{crater}/2$ (Fig. S1a). Thus, the depth of the crater at bulk conditions Z_{crater}^{sat} is equal to the crater radius, similarly to what is seen experimentally ($D_{crater}/2 \sim Z_{crater}^{sat} \sim 8-10$ nm). Because Z_{crater} de-

creases much faster with h than D_{crater} , the predicted crater profiles change from a half-sphere to a shallow bowl for ultrathin films. Moreover, in the analytical model Z_{crater} is *at most* $h/2$: the net momentum points towards the surface only at points in the film down to $h/2$. Below $h/2$ the net momentum reverses, pushing the molecules towards the substrate (Fig. S1b). Thus for layers thinner than $h \sim 2Z_{crater}^{sat}$ (~ 20 nm in the experiments), the crater depth is expected to evolve as $Z_{crater} = h/2$. This is in striking agreement with the experiments, as can be seen in Fig. 2b, considering that the actual transport of mass is not included in the analytical description. For instance, melt flow, which might increase crater depth [23], and relaxation of the hot crater walls, that may decrease the final depth, are not included.

The volume of the crater rim shown in Fig. 2c is more difficult to be directly linked to the impulse maps. A crude comparison can be made assuming that the displacement yield is proportional to the volume of the material receiving an impulse p_c^R enough for plastically displacing a molecule, but insufficient for ejection, i.e., by estimating the volume of material with $p_c^R < p_z < p_c^C$. The volume of molecules satisfying this, with $p_c^R = 0.75p_c^C$, is shown as a solid line in Fig. 2c. Again, the overall dependence of the rim volume with h is well reproduced by the sum of impulses approach.

In order to get complementary information to the analytical model, we have carried out MD simulations using LAMMPS [24], and a cylindrical thermal spike to model the ion track. Simulations are similar to the ones used to explain scaling of crater features in polymers using a Lennard Jones potential with $\epsilon=0.1$ eV and $\sigma=0.5$ nm [18], but here we use an amorphous medium with several million particles, to better match experimental samples. Using more complex potentials to describe such polymer samples is beyond our computational resources. The ion track is limited to a depth h , while the sample below is assumed to behave as a substrate where excitation can be neglected (see Supplemental Material for details [20]).

Figure S3 displays a surface image from MD similar to SFM pictures. Figure 3 shows the final snapshot from one MD simulation, including displacement vectors from initial positions, with upward arrows starting near $z \sim h/2$ in agreement with pressure pulse predictions. Below that depth, displacements have a high degree of randomness, or tend to point downwards. There is a clear evidence for significant collective motion towards the surface, due to the momentum transfer caused by the pressure pulse in the track. This is remarkable, because collision sequences in amorphous media tend to be short, unlike what happens in crystals [25]. MD craters and rims (open circles in Figs. 2a-c) show significant decrease with h and at similar critical lengths as in the experiments. Crater diameters are comparable to experimental ones, being mostly determined by ejection. Melt flow, however, indicated in Fig. 3 by large displacement arrows originating from the

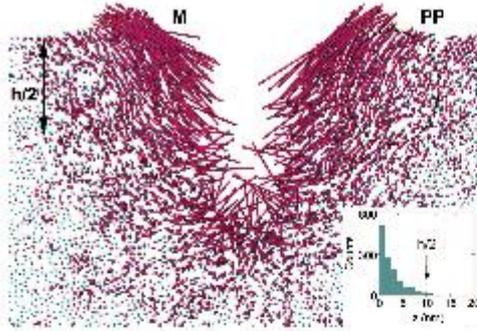


FIG. 3. (Color online) Final snapshot ($t=160$ ps) from one MD simulation ($h=20$ nm), including displacement vectors from initial positions. Only a thin slice through the center of the crater is shown. *PP* indicates collective displacements due to the pressure pulse and *M* the melt flow contributing to the rim volume. The inset shows the number of ejected particles as a function of depth (98% comes from $z < h/2$).

inner regions of the track, contributes to increasing crater depth and rim volume. In the MD simulations, the depth of the craters follows roughly the curve $Z_{crater} = h$, but ejected particles originate mostly from $z < h/2$ (inset, Fig. 3), as in the analytical model. Entangled polymers will have much higher viscosity than our simplified MD model, and therefore it is reasonable that a quantitative disagreement is found, even if the qualitative confinement effect is observed.

In summary, we demonstrate that radiation effects at the surface, produced by ion tracks in a polymer, are weakened when the relevant electronic excitations are spatially confined into layers with a thickness below few tens of nanometers. This is in contrast to experiments performed in other 2D inorganic insulators, where an enhancement of the track “strength” (i.e., either longer track life-time or higher track temperatures) was deduced [26, 27]. We argue that the confinement effects seen here arise essentially due to the decrease of the number of point sources of excitation energy in shorter track lengths. Effects that strongly depend on the cooperative action of energy sources along the track (as rim formation) are suppressed first, resulting in large critical lengths. This is most likely a general feature in weakly bound insulators for which electronic excitations have an efficient, fast coupling to the atomic cores. Materials with different diffusivity and dissipation rate would only change the critical length at which confinement effects start. We also provide strong evidence for the importance of momentum transfer, which limits the depth of origin of ejected particles to a maximum of $h/2$, even at the very thin layers and large dE/dx used in the experiments. Correlated momentum transfer may also operate

in rigid, inorganic insulators, but with less evident effects due to the much higher binding energy in those materials.

Here we addressed confinement effects directly related to particle transport and ejection induced by dense electronic excitations. Our findings have practical significance to dosimetry of ion beams in small volumes, to radiation strength of organic nanomaterials and for devices set in the space environment, particularly those involving organic electronics. An important open question is whether spatial confinement alters the coupling of the electronic excitation to atomic motion, or radiation chemistry induced by heavy ions in organic matter, and at what critical length. Additional energy dissipation through the underlying substrate, e.g., via exciton diffusion or heat transfer, may also be important. This has still to be tested experimentally by varying the type of substrate.

The agencies FAPERGS, CAPES and CNPq (Brazil), DAAD (Germany) and CONICET (Argentina) are acknowledged for financial support.

- [1] J. R. Tesmer and M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1995).
- [2] R. L. Fleischer, P. Price, and R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids* (Univ. of California Press, Berkeley, 1975).
- [3] R. Hellborg, H. Whitlow, and Y. Zhang, *Ion beams in Nanoscience and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, 2009).
- [4] T. Kanai *et al.*, *Int. J. Radiat. Oncol.*, **44**, 201 (1999).
- [5] T. Venkatesan *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **56**, 2778 (1984).
- [6] W. Ens, B. U. R. Sundqvist, P. Hakansson, A. Hedin, and G. Jonsson, *Phys. Rev. B*, **39**, 763 (1989).
- [7] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, and F. Gruner, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 057602 (2002).
- [8] F. Thibaudau, J. Cousty, E. Balanzat, and S. Bouffard, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1582 (1991).
- [9] R. M. Papaléo, M. R. Silva, R. Lead, P. L. Grande, M. Roth, B. Schattat, and G. Schiwietz, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 167601 (2008).
- [10] H. Bernas, J. P. Attane, K. H. Heinig, D. Halley, D. Ravelosona, A. Marty, P. Auric, C. Chappert, and Y. Samson, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 077203 (2003).
- [11] E. Akcoltekin, T. Peters, R. Meyer, A. Duvenbeck, M. Klusmann, I. Monnet, H. Lebius, and M. Schieberger, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 290 (2007).
- [12] G. Rizza *et al.*, *Phys. Rev. B*, **86**, 035450 (2012).
- [13] E. M. Bringa *et al.*, *Nano Lett.*, **12**, 3351 (2012).
- [14] L. S. Farenzena, R. P. Livi, M. A. de Araujo, G. G. Bermudez, and R. M. Papaléo, *Phys. Rev. B*, **63**, 104108 (2001).
- [15] J. Eriksson, J. Rottler, C. T. Reimann, and B. U. R. Sundqvist, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **175**, 293 (1998).
- [16] R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.*, **86**, 443 (1987).
- [17] D. Fenyö and R. E. Johnson, *Phys. Rev. B*, **46**, 5090 (1992).

- [18] E. M. Bringa, R. E. Johnson, and R. M. Papalfo, *Phys. Rev. B*, **65**, 094113 (2002).
- [19] R. E. Johnson, B. U. R. Sundqvist, A. Hedin, and D. Fenyö, *Phys. Rev. B*, **40**, 49 (1989).
- [20] "See Supplemental material at [url to be provided], which includes Refs. [21, 22], for technical details on the analytical model and molecular dynamics simulations."
- [21] M. Backman, F. Djurabekova, O. H. Pakarinen, K. Nordlund, Y. Zhang, M. Toulemonde, and W. J. Weber, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, **303**, 129 (2013).
- [22] D. Schwen, E. Bringa, J. Krauser, A. Weidinger, C. Trautmann, and H. Hofsass, *Applied Physics Letters*, **101**, 113115 (2012).
- [23] C. Anders, G. Ziegenhain, C. J. Ruestes, E. M. Bringa, and H. M. Urbassek, *New J. Phys.*, **14**, 083016 (2012).
- [24] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.*, **117**, 1 (1995).
- [25] K. Nordlund, J. Keinonen, M. Ghaly, and R. S. Averback, *Nature*, **398**, 49 (1999).
- [26] P. I. Gaiduk and C. Trautmann, *Nucl. Instrum. and Methods Phys. Res. B*, **256**, 224 (2007).
- [27] R. K. Pandey, M. Kumar, S. A. Khan, T. Kumar, A. Tripathi, D. K. Avasthi, and A. C. Pandey, *Appl. Surf. Sci.*, **289**, 77 (2014).

Supplemental Material for “Confinement effects of ion tracks in ultrathin polymer films”

1. MOMENTUM AND ENERGY DENSITY MAPS BASED ON THE SUM OF IMPULSES MODEL

Below we briefly present the procedure to estimate the total energy density and momentum transfer at the surface, described in detail in Refs.[1, 2]. The definition of

$$\epsilon(\rho, z, t, h) = \int_0^h \epsilon(r_i, t) \frac{dz}{\lambda} = \frac{1}{2} \frac{(dE/dx)_{eff}}{\pi r^2} e^{-t/\tau} e^{-\rho^2/r^2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h-z}{r} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{z}{r} \right) \right], \quad (1)$$

where λ is the number of sources per unit length, $(dE/dx)_{eff}(= \Delta E/\lambda)$ is the effective stopping power going into atomic motion, and $r^2 = r_0^2 + 4\kappa t$, with r_0 the initial size of the excitation source. The momentum imparted to an element of volume of the material is:

$$p(\rho, z, h) = \frac{\beta}{n_M} \int_0^\infty -\nabla \epsilon(\rho, z, t, h) dt, \quad (2)$$

where n_M is the molecular number density. β is a material-dependent constant related to the fraction of energy gained by the molecules which appears as translational energy rather than as internal energy [1].

The diffusivity κ and the rate of energy dissipation $1/\tau$ are the most critical parameters needed in the calculations of Eq. (1) and (2). However, κ and τ , are not precisely known under the perturbed and transient state of the material after the passage of the ions. The same is also true for the fraction α of the energy deposited electronically in the material that is converted into atomic motion (α estimated to be around 0.2-0.5), leading to uncertainties also in the initial source intensity. Thus, here we did not attempt to define the best fitting conditions, but to demonstrate the overall qualitative behavior of the model using a reasonable set of parameters.

An example of 2D maps of the normal component of the momentum transferred $p_z(\rho, z, h)$ calculated from Eq. (2) for a 10 nm and a 100 nm thick films is given in Fig. S1. It is assumed that the substrate (Si) does not contribute to the excitation energy. The parameters used were $r_0 = 1 \text{ nm}$, $\kappa = 0.002 \text{ cm}^2/\text{s}$ (close to the value of unperturbed bulk PMMA), $(dE/dx)_{eff} = 5.5 \text{ keV/nm}$ ($\sim 35\%$ of the experimental dE/dx converted to atomic motion), $n_M = 7.2 \times 10^{21} \text{ monomers/cm}^3$ (based on the density of PMMA of 1.19 g/cm^3), and $\beta = 0.67$ as in Ref.[1]. According to molecular dynamics (MD) simulations (see below), particle ejection and displacement

the coordinate system is given in Fig. S1. The energy (ΔE) from a point source $\epsilon(r_i, t)$ is assumed to spread according to the diffusion equation with a dissipation rate $1/\tau$ and constant diffusivity κ . Linear superposition of all sources $\epsilon(r_i, t)$ at different depths z_i along the track in a layer of thickness h will result in a total energy density at time t , depth z and radial distance ρ from the impact center given by:

leading to cratering occurs mostly within the first 50 ps. Therefore we set $\tau = 30 \text{ ps}$ to account for all sorts of dissipation and to limit the impulse integration only over the characteristic time for crater formation.

The lines in Fig. S1 indicate the points of equal momentum. Note that the momentum reverses for points with $z > h/2$, as shown in Fig. S1(b). The critical momentum for ejection was estimated from the ceiling temperature T_c of PMMA ($p_c^C \cong \sqrt{3MkT_c} = 5.8 \times 10^{-23} \text{ kgm/s}$). In the arbitrary units used in Fig. S1, this corresponds to a value of ~ 0.4 . The crater radius is the value of ρ (with $z = 0$) at which $p_z = p_c^C$. Similarly, the crater depth is the value of z (with $\rho = 0$) at which $p_z = p_c^C$. The crater diameters D_{crater} extracted from the maps in Fig. S1 are $\sim 19.3 \text{ nm}$ for the 100 nm thick film and 18.9 nm for the 10 nm layer. The crater depth Z_{crater} has already reached its saturation value in the 100 nm film and is equal to the crater radius. For $h = 10 \text{ nm}$, Z_{crater} decreases to 5 nm , reaching the limit predicted by the model ($Z_{crater} = h/2$), when the thickness is smaller than the saturation (bulk) value of the crater radius. The craters diameter and depth, obtained for all other thicknesses from similar momentum maps, are shown as solid lines in Fig. 2(a-b).

In Fig. S2, it is shown how the diameter of the crater predicted by the model changes for different values of κ and τ . Both parameters control how fast the useful energy is dragged out from the system. Because of that, different combinations of κ and τ may give similar crater dimensions. As can be seen in Fig S2, materials with different κ would have different critical lengths h_c . Changes in α , the fraction of excitation energy going into atomic motion, shift the values of crater sizes, but do not alter the dependence of the crater dimensions with h .

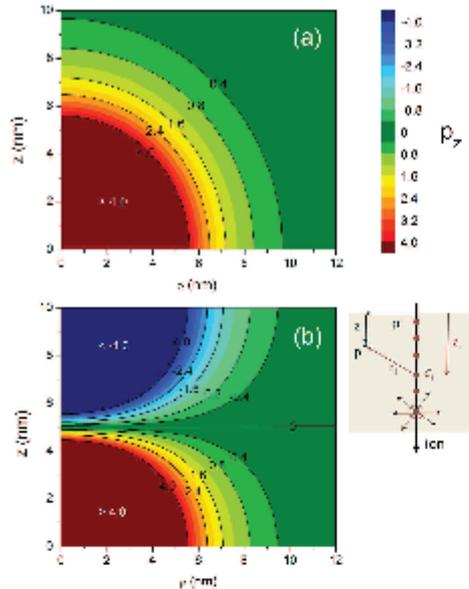


FIG. S1. Maps in the ρ - z plane of the normal component of the momentum (p_z) derived from the sum of impulses model for (a) a 100 nm thick film and (b) a 10 nm thick film. In (b) the symmetry of the momentum around $h/2$ ($=5$ nm) is visible. Color code indicates the value of the momentum in arbitrary units and the lines depict the regions of equal momentum. The scheme of the coordinate system, where the origin is the point of ion penetration at the surface is also displayed.

2. MD SIMULATION DETAILS

For the MD simulations we have used a cylindrical thermal spike model, as in previous work [3]. There are several possible refinements to this approach [4], but these type of simulations are able to match numerous experimental features, from sputtering to tracks and hillock formation in amorphous carbon [5]. We used a Lennard-Jones (LJ) interaction potential, where a LJ particle aims to represent a simple polymer monomer with $M = 100$ u. Using other coarse-grain models or fully atomistic polymer models would lead to significantly higher computational costs, beyond our reach. The amorphous sample was created as in Ref. [6], melting a crystal and then quenching it to achieve the desired properties. The samples had ~ 4 million particles, with a size of $\sim 80 \times 80 \times 80$ nm³. In order to model the track, we used an initial track radius of 3 nm with a length equal to the film thickness h and $(dE/dz)_{eff} \sim 1.15$ keV/nm. Using slightly different

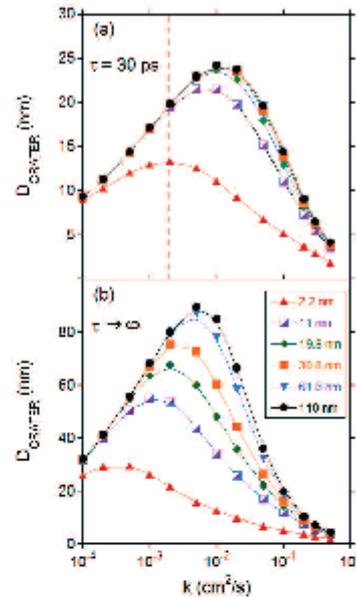


FIG. S2. Influence of diffusivity and dissipation rate on the crater diameter extracted from the analytical model. The diameter of the crater as a function of diffusivity and for various thicknesses is shown in (a) for $\tau=30$ ps and in (b) for a non-dissipative medium ($\tau \rightarrow \infty$). In both cases the critical momentum $p_c^z \cong \sqrt{3MKT_s} = 5.8 \times 10^{-23}$ kgm/s. The integration time was the same for all cases (1250 ps). The vertical dashed line in (a) indicates the value of κ used for the comparison with the experimental data in Fig. 2.

values of the track radius or dE/dz did not change the qualitative results.

Fig. S3 shows an AFM-like picture of a sample after an ion impact, where the crater rim shows circular symmetry, which was missing in crystalline samples used in similar previous studies [3]. Varying the ion impact point, or changing the velocity distribution associated with track temperature changes the crater dimensions by less than 10%. In agreement with the pressure pulse model, ejected particles forming the crater originate mostly from $z \leq h/2$ for all simulated thicknesses. Most of these particles leave the sample within 50 ps, as shown in Fig. S4 for a 20 nm thick film.

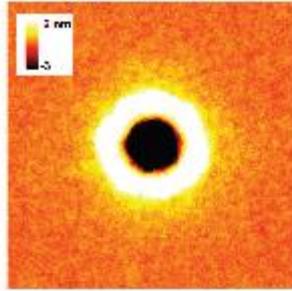


FIG. S3. AFM-like picture of an MD crater in a 20 nm thick film. The picture size is $80 \times 80 \text{ nm}^2$. Depths larger than 3 nm below the surface are colored black.

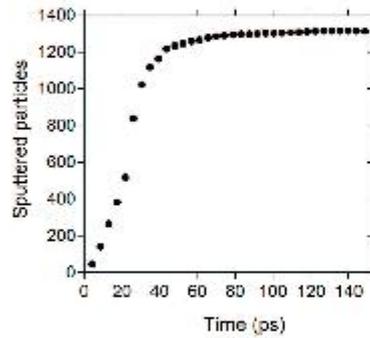


FIG. S4. Number of sputtered particles as a function of time for a simulation of a 20 nm thick film. The total sample size was $80 \times 80 \times 80 \text{ nm}^3$. Other h values lead to similar profiles.

-
- [1] R. E. Johnson, B. U. R. Sundqvist, A. Hedin, and D. Fenyő, *Phys. Rev. B*, **40**, 49 (1989).
 - [2] D. Fenyő and R. E. Johnson, *Phys. Rev. B*, **46**, 5090 (1992).
 - [3] E. M. Bringa, R. E. Johnson, and R. M. Papaléo, *Phys. Rev. B*, **65**, 094113 (2002).
 - [4] M. Backman, F. Djurabekova, O. H. Pakarinen, K. Nordlund, Y. Zhang, M. Toulemonde, and W. J. Weber, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, **303**, 129 (2013).
 - [5] D. Schwen, E. Bringa, J. Krauser, A. Weidinger, C. Trautmann, and H. Hofsaess, *Applied Physics Letters*, **101**, 113115 (2012).
 - [6] C. Anders, G. Ziegenhain, C. J. Ruestes, E. M. Bringa, and H. M. Urbassek, *New J. Phys.*, **14**, 083016 (2012).