

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS**

Rodrigo Maia Cardozo

**ESTUDO DO MODELO MONÔMERO-MONÔMERO
COM MECANISMO DE ELEY-RIDEAL**

Florianópolis (SC)

2012

Rodrigo Maia Cardozo

**ESTUDO DO MODELO MONÔMERO-MONÔMERO
COM MECANISMO DE ELEY-RIDEAL**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Física para a
obtenção do Grau de Mestre em Física.
Orientador: Prof. Dr. Wagner Figuei-
redo

Florianópolis (SC)

2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Maia Cardozo, Rodrigo

Estudo do modelo monômero-monômero com mecanismo de Eley-Rideal [dissertação] / Rodrigo Maia Cardozo ; orientador, Wagner Figueiredo - Florianópolis, SC, 2012.

68 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Mecânica estatística de não equilíbrio. 3. Catálise heterogênea. 4. Simulações de Monte Carlo. 5. Expoentes críticos. I. Figueiredo, Wagner. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar ao meu orientador, Wagner Figueiredo, pela orientação, paciência e explicações, sempre prestativo e atencioso. Agradeço também ao professor Marcelo Freitas de Andrade, que tanto me ajudou: revisando cálculos, sanando dúvidas, fornecendo ideias e explicações.

Agradeço também aos amigos Tiago Boff Pedro e Emilio Wuerges, que muito me ajudaram nos vários detalhes e problemas que surgiram no decorrer deste trabalho.

Apresento meus agradecimentos também à CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

E por fim agradeço a minha família e amigos que não participaram diretamente mas também foram fundamentais para a conclusão desta dissertação. Um obrigado especial à minha mãe Alcíbia, à minha irmã Camila, ao meu avô Ivo, aos meus tios Mônica e Ulisses e à minha prima Maria Antônia; à minha namorada Bruna; aos irmãos André e Guilherme Nascimento, à Maiara e a todo o pessoal da TSKÁ. Um obrigado enorme a todos.

RESUMO

Esta dissertação apresenta o estudo do modelo catalítico monômero-monômero, também conhecido como modelo AB , com a adição do mecanismo de Eley-Rideal (ER) para a espécie A . Monômeros imediatamente após adsorvidos podem reagir com um primeiro vizinho de espécie diferente, formando o dímero AB . Além disso, temos a possibilidade de reação pelo mecanismo ER, onde uma partícula A adsorvida reage com um monômero A em forma gasosa. Todas as reações são instantâneas e ocorrem com probabilidade igual a um, o parâmetro de controle é a probabilidade de que a próxima partícula a ser adsorvida seja do tipo A . Analisamos o modelo através de métodos de campo médio nas aproximações de sítios e pares. Também estudamos o modelo através de simulações com o método de Monte Carlo, efetuando análise de escala de tamanho finito e um estudo da razão dos momentos do parâmetro de ordem. Encontramos um diagrama de fases com um estado absorvente onde a rede fica completamente coberta por monômeros do tipo B . Encontramos o ponto crítico da transição e também a razão entre os expoentes críticos estáticos β e ν_{\perp} .

Palavras-chave: Catálise heterogênea. Diagrama de fases. Teorias efetivas de campo médio. Simulações de Monte Carlo. Expoentes críticos.

ABSTRACT

We present here a study on the well known monomer-monomer lattice model, sometimes called AB model, with the addition of an autocatalytic reaction for the A species through the Eley-Rideal mechanism. Immediately after adsorption monomers can react with a first neighbor of a different species, producing an AB dimer. In addition we have the possibility of an A adsorbed monomer to react with another non-adsorbed gaseous A monomer. All reactions occur instantly with probability one. We have as the order parameter the probability that the next particle arriving at the lattice belongs to the A species. We used site and pair mean field approximations, Monte Carlo simulations, as well as finite size scaling and an analysis of the order parameter moments ratios. We determined the phase diagram, which contains an absorbing state where the lattice is fully occupied by B particles. We also found the critical point to the absorbing state, and we determined the static critical exponents ratio $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$.

Keywords: Heterogeneous catalysis. Phase diagram. Effective mean field theories. Monte Carlo simulations. Critical exponents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama de coberturas dos experimentos de oxidação do monóxido de carbono	21
Figura 2	Diagrama de coberturas do modelo ZGB.....	23
Figura 3	Diagrama de coberturas do modelo AB na aproximação de pares.....	25
Figura 4	Diagrama de coberturas do modelo AB na aproximação de sítios.....	26
Figura 5	Processos do modelo 4SPP com suas respectivas taxas.	28
Figura 6	Densidades e diagrama de fases do modelo 4SPP.....	29
Figura 7	Aproximação de sítios para o modelo monômero-monômero com mecanismo E.R.....	36
Figura 8	Diagrama de cobertura na aproximação de pares para o modelo monômero-monômero com mecanismo E.R.....	41
Figura 9	Densidade dos pares na aproximação de pares.....	42
Figura 10	Comparação das densidades do parâmetro de ordem no estado estacionário.....	47
Figura 11	Análise de escala - Variação do valor estacionário do parâmetro de ordem p com o tamanho da rede.....	50
Figura 12	Exemplos da razão de momentos do parâmetro de ordem.	53
Figura 13	As quatro razões dos momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico $y_A = 0,595(4)$	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Expoentes críticos da percolação dirigida (DP) e do modelo 4SPP.....	29
Tabela 2	Processos da aproximação de pares para o modelo monômero-monômero com mecanismo E.R.....	38
Tabela 3	Valores das razões dos momentos do parâmetro de ordem para o nosso modelo e para o processo de contato.....	53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 MODELOS DE PARTÍCULAS COM ESTADOS ABSORVENTES	19
2.1 O MODELO ZGB	19
2.1.1 O Modelo AB	23
2.2 4SPP - MODELO PREDADOR PRESA DE 4 ESTADOS ..	25
3 MODELO AB COM MECANISMO ER	31
3.1 DETALHES DO MODELO	31
3.2 MÉTODO DE CAMPO MÉDIO	33
3.2.1 Aproximação de Sítios	33
3.2.2 Aproximação de Pares	36
4 MÉTODO DE MONTE CARLO	45
4.1 SIMULAÇÕES	45
4.2 ANÁLISE DE ESCALA DE TAMANHO FINITO	47
4.3 MOMENTOS DO PARÂMETRO DE ORDEM	50
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	55
APÊNDICE A – Funções Homogêneas Generalizadas ...	59
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Já há algum tempo vemos a Mecânica Estatística aplicada nas mais diversas áreas do conhecimento, no estudo de epidemias, no desenvolvimento e interação entre espécies (ARASHIRO; TOMÉ, 2007), no crescimento de tumores (PEDRO, 2012), em sistemas econômicos (VOIT, 2001), em incêndios florestais (CLAR; DROSSEL; SCHWABL, 1995; ALBANO, 1995), no estudo da migração de espécies (ALBANO, 1996), entre vários outros assuntos. O modelo apresentado nesta dissertação entretanto é um dos muitos modelos de catálise, modelos estes que vem sendo estudados por físicos há décadas, e ainda assim continuam apresentando características novas e interessantes.

Esta dissertação trata exclusivamente de sistemas intrinsecamente fora do equilíbrio, que não possuem hamiltonianas e cujas distribuições de probabilidades não conhecemos a priori. Ao invés disso temos taxas específicas de transições entre configurações do sistema. São modelos microscópicos simples se comparados aos fenômenos reais que representam, mas poderosos o suficiente para emularem características macroscópicas ajudando-nos a entender as origens destas. Apesar de não possuírem estados de equilíbrio, geralmente apresentam um ou mais estados estacionários, onde as características macroscópicas permanecem relativamente inalteradas, enquanto que microscopicamente há um fluxo constante de alguma grandeza e diversas configurações são assumidas pelo sistema. O parâmetro de controle destes sistemas é uma variável sob nosso domínio, e variando-o podemos desestabilizar um estado estacionário e substituí-lo por outro. Devido ao ordenamento dessas instabilidades, e ao que conhecemos da Mecânica Estatística de equilíbrio, podemos falar de transições de fase. Aqui, no entanto, as fases de um sistema são definidas através das relações entre os parâmetros de controle e as propriedades macroscópicas, como temperatura e densidade por exemplo. Uma facilidade no estudo de transição de fases no nosso contexto aparece porque, diferentemente de sistemas em equilíbrio, elas podem ocorrer em modelos de apenas uma dimensão (MARRO; DICKMAN, 1999), requerem um volume menor de cálculos e tempo de computação.

Com isso, elementos da Mecânica Estatística de equilíbrio como parâmetro de ordem, classe de universalidade e expoentes críticos podem ser utilizados: sistemas diferentes podem possuir os mesmos expoentes críticos regendo as propriedades de suas transições de fase, e quando isso acontece dizemos que pertencem à mesma classe de univer-

salidade. Dentre as classes já conhecidas, a mais robusta é de longe a da percolação dirigida, ou DP na sigla em inglês. São vários os sistemas que fazem parte dela. Ela, inclusive, possui uma série de condições, conhecidas como conjectura DP, que quando satisfeitas garantem que um sistema esteja em sua classe de universalidade. A classe é ainda mais robusta do que a conjectura DP, pois possui sistemas que não satisfazem todas as condições. São elas (ANDRADE, 2010):

- existência de uma transição contínua de fase ativa para um estado absorvente único;
- parâmetro de ordem escalar positivo;
- regras de interação de curto alcance;
- Não existência de simetrias ou leis de conservação adicionais, nem de impurezas aleatórias.

Métodos de campo médio são largamente utilizados para resolver a equação mestra e as equações de ganho e perda, que são obtidas através das probabilidades de transição de estados. Simulações de Monte Carlo (emulação do sistema utilizando números pseudo aleatórios para determinar a ocorrência ou não de um evento frente à probabilidade dele ocorrer) consistem na ferramenta mais confiável e útil, fornecendo diagramas de fase, expoentes críticos e percepção da evolução temporal do sistema (NEWMAN; BARKEMA, 1999; LANDAU; BINDER, 2000). Quanto a simulações, os sistemas não satisfazem necessariamente a condição de ergodicidade e não satisfazem a de balanço detalhado (YEOMANS, 1991; MARRO; DICKMAN, 1999). Essas condições são essenciais nas simulações de equilíbrio, pois garantem que o sistema tenda à sua distribuição de probabilidades de equilíbrio independentemente da dinâmica utilizada, desde que se espere tempo suficiente (PANG, 2006; NEWMAN; BARKEMA, 1999). Portanto, fora do equilíbrio, a escolha da dinâmica do algoritmo a ser utilizado não é livre e estamos restritos à formulação inicial do problema, mesmo que a sua execução seja demorada, sob o grande risco de obtermos resultados diferentes caso não o façamos. Outra característica marcante dos modelos apresentados nas páginas seguintes é a existência de um estado absorvente: um estado do qual o sistema não pode escapar. Uma vez atingido, o sistema não muda mais de configuração, fica inerte, e é dito "aprisionado", não evoluindo mais no tempo.

No próximo capítulo apresentaremos alguns modelos que ilustram os métodos utilizados e auxiliam no entendimento do modelo por

nós estudado. Em seguida apresentamos nosso modelo, uma modificação do modelo monômero-monômero com a adição de uma reação autocatalítica via mecanismo de Eley-Rideal para a espécie A , no qual uma monômero do reservatório em estado gasoso reage com um monômero adsorvido na rede. Apresentamos também um estudo inicial baseado em aproximações de campo médio. Resultados e métodos de simulações de Monte Carlo vem em seguida, com uma análise de escala de tamanho finito e um estudo dos momentos do parâmetro de ordem do modelo. Concluimos com considerações e perspectivas, incluindo o que ainda resta saber sobre o sistema proposto.

2 MODELOS DE PARTÍCULAS COM ESTADOS ABSORVENTES

Neste capítulo apresentaremos dois modelos que guiaram nosso estudo. O primeiro deles é o famoso modelo ZGB, o modelo de catálise mais simples conhecido. O segundo é um modelo do tipo predador-presa onde as presas se reproduzem independentemente e os predadores se reproduzem às custas das presas. Nos baseamos neste último ao definir nosso modelo de estudo, procurando um modelo de catálise análogo ao modelo de presa-predador. Ambos os modelos apresentam estados absorventes e no caso de modelos de catálise chamamos os sistemas que entram nestes estados de envenenados.

As transições de fase para estados absorventes continuam como um campo de estudo interessante e cheio de possibilidades, pois apesar dos avanços, ainda não sabemos todas as variáveis que fazem um sistema pertencer a uma classe de universalidade ou não, e novas classes continuam sendo encontradas.

2.1 O MODELO ZGB

Com o intuito de estudar melhor sistemas de dinâmicas irreversíveis, Ziff, Gulari e Barshad introduziram um modelo de catálise microscópico baseado na oxidação do monóxido de carbono (CO) em uma superfície catalítica de platina (ZIFF; GULARI; BARSHAD, 1986). Na época este já era um problema bastante estudado (MATSUSHIMA; HASHIMOTO; TOPOSHIMA, 1979) devido a importância tecnológica da reação, visto que o dióxido de carbono é menos ofensivo à saúde do que o potencialmente letal CO .

O modo de abordar o problema até então considerava apenas as médias das concentrações das espécies adsorvidas no catalisador para escrever equações diferenciais que descrevessem essas concentrações, como o modelo de adsorção-desorção (BOUDART; DJEGA-MARIADASSOU, 1984). Como este método apresenta falhas ao representar algumas características essenciais, o modelo ZGB foi pensado de forma a levar em conta alguns dos principais fenômenos ignorados, como flutuações nas densidades, interações microscópicas, e correlações espaciais. O modelo ZGB é o mais conhecido modelo de catálise, e o interesse por ele fez com que surgissem variações (MARRO; DICKMAN, 1999), como por exemplo o modelo com desorção (TOMÉ; DICKMAN, 1993).

A oxidação do monóxido de carbono é um processo heterogêneo (reagentes e catalisador em fases diferentes), cujas propriedades dependem da superfície onde ela ocorre. Detalhes sobre o experimento, os principais resultados, assim como comparação com simulações podem ser encontrados no artigo de 1989 de Ehsasi e colaboradores (EHSASI et al., 1989).

Vejamos as propriedades da catálise em platina nos estados estacionários de fluxo constante. Tudo que se segue é válido para temperaturas baixas o suficiente para que a desorção dos reagentes possa ser desconsiderada, apesar de que não consideraremos diretamente os efeitos de temperatura porque ela não toma parte no modelo ZGB. Outros efeitos como difusão e interação entre partículas adsorvidas também não serão considerados.

A reação ocorre quase que exclusivamente via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), o que significa dizer que todos os reagentes envolvidos encontram-se adsorvidos no catalisador. São 3 os processos básicos:

1. $CO_{(g)} + v \rightleftharpoons CO_{(a)}$
2. $O_{2(g)} + 2v \rightleftharpoons 2O_{(a)}$
3. $CO_{(a)} + O_{(a)} \rightarrow CO_{2(g)} \uparrow + 2v$

O subíndice g indica que o componente encontra-se em fase gasosa no reservatório, enquanto que o subíndice a representa o estado adsorvido no catalisador. Os processos (1) e (2) representam o equilíbrio de adsorção-desorção para CO e O_2 respectivamente. O terceiro apresenta a formação de CO_2 através do processo L-H e a sua desorção, devido a baixa energia de ligação que o produto possui com a superfície.

A taxa de produção de CO_2 nos estados estacionários exhibe um comportamento interessante. Como excluímos a temperatura, temos como parâmetro de controle as pressões parciais de CO e O_2 na câmara. Mantendo a pressão de O_2 constante e aumentando gradualmente a de CO , vemos um aumento linear na produção de CO_2 à medida em que temos mais moléculas de CO para a reação. No entanto há um ponto de transição, acima do qual a taxa de produção cai drasticamente e abruptamente, como mostra a Figura 1. Uma análise das coberturas nos ajuda a entender o fenômeno. Com o aumento da pressão parcial de CO e do número de reações, a concentração de O na rede diminui, caindo praticamente à metade no ponto de transição. A concentração de CO , apesar de crescer, continua sempre muito baixa devido à formação de CO_2 . Nesta região as probabilidades de adsorção e reação para o CO estão

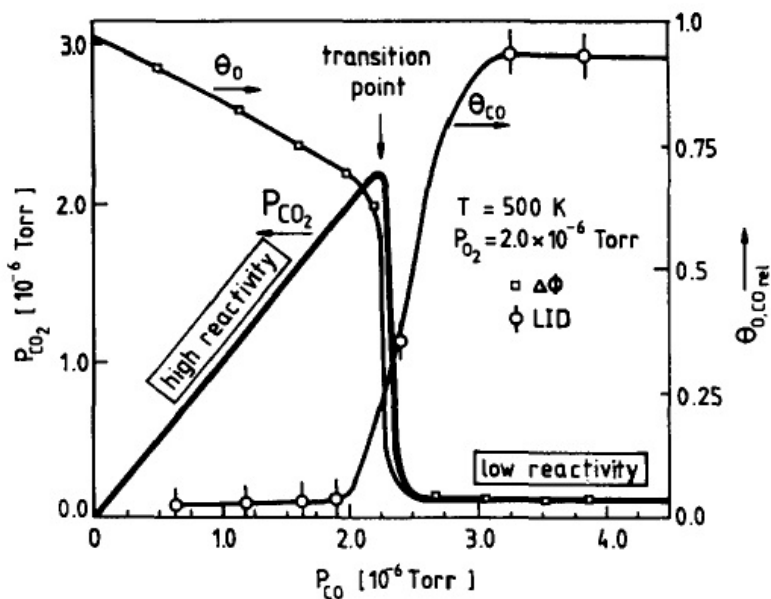


Figura 1 – Taxa de reação P_{CO_2} e coberturas de CO e O , θ_{CO} e θ_O , em função da pressão parcial de monóxido de carbono, P_{CO} , para temperatura e pressão parcial de oxigênio constantes. Dados experimentais (EHSASI et al., 1989).

muito próximas da unidade. Ao aproximarmos do ponto de transição, o aumento na pressão de CO , que bloqueia a adsorção de moléculas de O_2 , resulta na formação de maiores ilhas de monóxido de carbono, levando rapidamente ao chamado envenenamento: a rede fica praticamente toda coberta por moléculas de CO , e tanto a produção de CO_2 quanto a cobertura de O ficam próximas de zero, numa fase de baixa reatividade. Sobre a superfície de platina, ocorre o envenenamento da rede apenas pelo monóxido: mesmo com a rede completamente coberta de O ainda existe a adsorção de moléculas de monóxido de carbono e a sua oxidação.

Vamos agora conhecer o modelo ZGB e ver como ele incorpora e representa as características experimentais acima citadas. No modelo ZGB a superfície catalítica onde ocorrem todas as reações é representada por uma rede quadrada. Ao adsorverem na rede, as moléculas O_2 dissociam-se, com cada átomo O ocupando um sítio, enquanto que as

moléculas de CO adsorvidas permanecem ligadas e ocupam apenas um sítio da rede. Já o produto da reação, CO_2 , deixa a rede em forma gasosa assim que é formado, criando duas vacâncias. Cada sítio, conseqüentemente, tem três estados possíveis: vazio, ocupado por um CO ou ocupado por um O . As densidades de sítios ocupados por CO e O são denotadas por p_{CO} e p_O .

A rede fica em contato com um reservatório infinito de moléculas CO e O_2 , e a probabilidade de que a próxima molécula a chegar à rede seja do tipo CO ou O_2 é idêntica a concentração dessas espécies no reservatório, denotadas por y_{CO} e $y_{O_2} = 1 - y_{CO}$, respectivamente. A cada tentativa de adsorção, sorteamos o tipo de molécula de acordo com as probabilidades acima mencionadas. Em seguida sorteamos um sítio, caso estejamos tentando adsorver um CO , ou um par de sítios no caso de O_2 . É permitida a adsorção apenas em sítios vazios. Caso não haja o número mínimo de sítios vazios requerido (1 para CO e 2 adjacentes para o O_2), a adsorção simplesmente não ocorre. Como consequência direta desse fato temos a existência de um estado absorvente caracterizado pela falta de vacâncias na rede, cujos sítios estão todos ocupados por apenas uma espécie. Sem vacâncias não há adsorções, e com apenas um tipo de espécie não há reações. O sistema fica, portanto, inerte. Diferentemente do que ocorre nos experimentos, o envenenamento do modelo ZGB ocorre não só por CO , mas também por O .

Depois de uma adsorção bem sucedida, procuramos nos primeiros vizinhos (no caso de adsorção de O_2 procuramos nos primeiros vizinhos do par, seis no caso de uma rede quadrada) por partículas diferentes da recém adsorvida, com as quais seja possível ocorrer reação. Caso haja mais de uma, escolhemos uma delas aleatoriamente para reagir. A reação então ocorre, seguida da imediata desorção do CO_2 resultante e da conseqüente criação de duas vacâncias nos sítios antes ocupados pelos reagentes. No caso de adsorção de O_2 , caso haja CO disponíveis, os dois O podem reagir de uma só vez. Como a probabilidade de reação é sempre igual a um, é impossível encontrarmos na rede pares adsorvidos $CO - O$.

A proibição de pares $CO - O$ restringe o nosso estado absorvente a duas configurações apenas, $p_{CO} = 1$ ou $p_O = 1$. Como citado no início desta seção, somente a primeira configuração é observada experimentalmente.

Variando o parâmetro de controle y_{CO} obtém-se o diagrama de fases, composto de 3 fases distintas. Para $y_{CO} < y_1 \approx 0,391$ o sistema atinge inevitavelmente o envenenamento por oxigênio, sendo este o único estado estacionário. Para $y_{CO} > y_2 \approx 0,5256$ o único es-

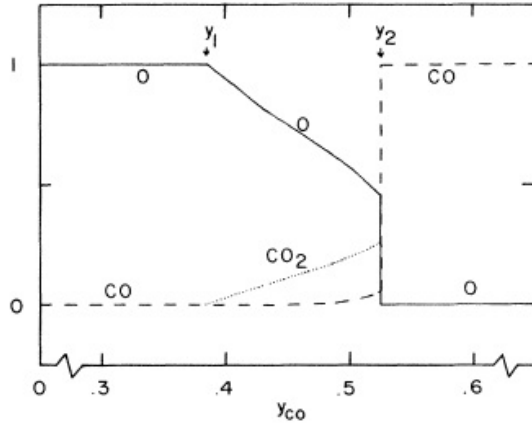


Figura 2 – Diagrama de coberturas do modelo ZGB (ZIFF; GULARI; BARSHAD, 1986). Vemos a cobertura média de O (linha sólida) e de CO (linha tracejada), assim como a taxa de produção de CO_2 (pontilhada), no estado estacionário e em função de y_{CO} . As transições ocorrem em y_1 e em y_2 .

tado estacionário também é absorvente, mas neste regime a rede fica completamente coberta por moléculas de CO . Entre estes dois valores, $y_1 < y_{CO} < y_2$, encontramos estados estacionários ativos, onde as densidades de CO e O permanecem relativamente constantes apesar das reações e adsorções que continuam ocorrendo. A Figura 2 mostra o diagrama. Análises epidêmicas da transição de segunda ordem (envenenamento por O) mostram que esta transição pertence à classe de universalidade da percolação dirigida. (VOIGT; ZIFF, 1997; MARRO; DICKMAN, 1999).

2.1.1 O Modelo AB

O modelo AB, também conhecido como monômero-monômero, foi proposto em conjunto com o modelo ZGB, como uma modificação deste. As moléculas de CO e O , agora chamadas de A e B , passam a ter dinâmica idêntica, resultando em simetria de inversão entre as duas espécies e em um diagrama de fases simétrico. A ideia por trás dele é analisar a importância da necessidade de haver dois sítios vizinhos vazios para a adsorção de oxigênio.

As regras do modelo são muito semelhantes às do modelo ZGB. Ambos os tipos de partículas caem na rede, e ficam adsorvidas caso entre seus primeiros vizinhos não haja sítios ocupados por partículas de outra espécie. Acontece a reação através do mecanismo L-H com formação do produto AB caso ocorra um par $A - B$, com o produto criando imediatamente duas vacâncias ao deixar a rede. Desorção não reativa, difusão, e outros processos não são considerados.

O parâmetro de controle continua sendo a chance de que a próxima partícula a cair seja do tipo A , agora devidamente denotada por y_A . No regime $y_A \approx 1$, correspondente a $y_{CO} \approx 1$ no modelo ZGB, não devemos esperar mudança no comportamento, afinal o número de O é muito baixo e temos basicamente um sistema com apenas um componente que requer apenas um sítio para adsorver e não possui reação autocatalítica, ocupando rapidamente a rede na sua totalidade. Pelo mesmo argumento chegamos à conclusão de que o comportamento para $y_A \approx 0$ é idêntico, já que teremos apenas B caindo na rede, também sem reação autocatalítica, e necessitando de apenas um sítio para adsorver. Neste caso a rede fica envenenada por B . Resta saber o que acontece entre os dois regimes.

Como veremos, a dinâmica do nosso modelo é muito similar a do modelo monômero-monômero. Por essa razão decidimos realizar para o modelo AB cálculos de campo médio, tanto na aproximação de sítios como de pares, assim como simulações, utilizando-o para familiarização com os cálculos e métodos a serem utilizados posteriormente. Além disso, como veremos adiante, obtemos informações sobre o nosso modelo nos regimes em que, devido a baixa concentração de partículas A , o mecanismo de Eley-Rideal (vide introdução) dificilmente ocorre.

Seja nas simulações ou nos cálculos de campo médio, a densidade de sítios vazios p_v só não é nula quando y_A está muito próximo de 0,5. Na aproximação de pares e nas simulações o diagrama obtido contém $p_A = p_v = 0$ para $y_A < 0,5$ e $p_B = p_v = 0$ para $y_A > 0,5$. A transição em $y_A = 0,5$ é abrupta, e este é de fato o único ponto em que é possível a existência de um estado estacionário ativo (ZIFF; GULARI; BARSHAD, 1986; MEAKIN; SCALAPINO, 1987). A Figura 3 mostra o comportamento. Decidimos não mostrar os gráficos das simulações que realizamos porque eles pouco acrescentam em relação à aproximação de pares.

A aproximação de sítios apresenta uma disparidade no comportamento das coberturas p_A e p_B quando comparado com métodos de Monte Carlo ou aproximações de campo médio de ordem superior, pois como trata de sítios individualmente, não exclui a possibilidade

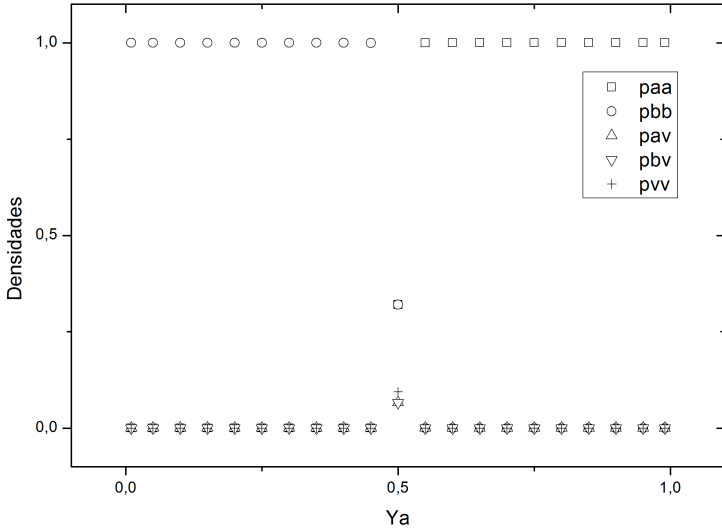


Figura 3 – Diagrama de coberturas do modelo AB na aproximação de pares.

de existência de um par $A - B$ na rede. Precisamos considerar mais de um sítio ao mesmo tempo para escrever esta proibição, e nesta aproximação isto não é possível. Com isso observamos na Figura 4 que as densidades p_A e p_B não chegam aos valores extremos, 0 e 1, quando deveriam.

2.2 4SPP - MODELO PREDADOR PRESA DE 4 ESTADOS

O equilíbrio de populações e a dinâmica natural entre duas espécies onde uma assume o papel de presa e outra de predador já é objeto de estudo entre os físicos há bastante tempo. Temos no que ficou conhecido como o modelo de Lotka-Volterra (GOEL; MAITRA; MONTROLL, 1971) a mais relevante abordagem inicial ao tema. Constituído de um conjunto de equações diferenciais cujos termos vem de parâmetros macroscópicos, este modelo lida com densidades médias e não leva em conta o fato de que as populações são constituídas de indivíduos. Visando superar essas limitações, Lipowski e Lipowska introduziram uma versão onde os indivíduos são representados por partículas em

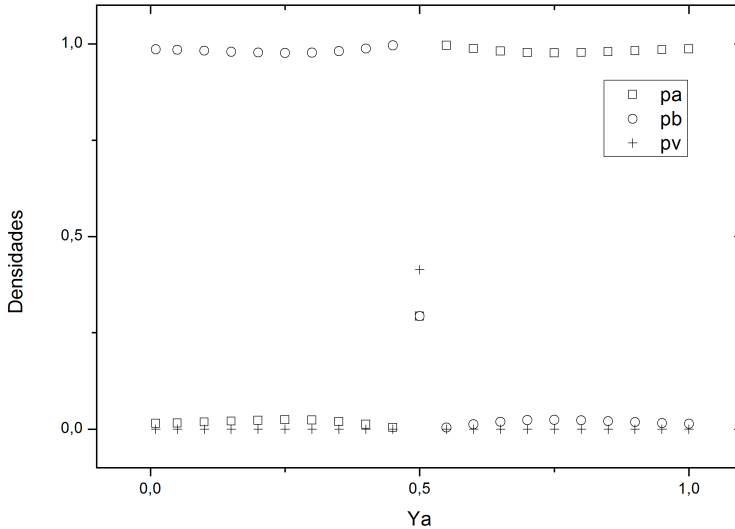


Figura 4 – Diagrama de coberturas do modelo AB na aproximação de sítios.

uma rede (LIPOWSKI; LIPOWSKA, 2000), revelando a existência de uma fase absorvente caracterizada por uma rede completamente coberta por presas, que reproduzem-se irrestritamente na ausência de predadores. Inúmeras modificações deste modelo apareceram posteriormente, como por exemplo, a inclusão de um mecanismo de perseguição-fuga inteligente (ROZENFELD; ALBANO, 1999) (as presas fogem para áreas de menor densidade de predadores, e estes por sua vez perseguem as presas); a inclusão de presas altruístas que se sacrificam em prol da sobrevivência da maioria (ROZENFELDA et al., 2006); ou a introdução de criticalidade auto-organizada (ROZENFELD; ALBANO, 2004). Paralelamente, outros modelos do tipo predador-presa também foram introduzidos, com diferentes dinâmicas entre as espécies e número de espécies envolvidas.

Nesta seção estudaremos um modelo do tipo predador-presa apresentado por Chatterjee, Mohanty e Basu em um artigo publicado em 2011 no *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* (CHATTERJEE; BASU, 2011). Nele também encontramos uma transição de fase contínua irreversível para o mesmo estado absorvente citado no parágrafo acima: a ausência de predadores leva a uma proliferação desenfreada das presas, que rapidamente passam a ocupar toda a rede. O

modelo de catálise a ser apresentado no próximo capítulo foi inspirado neste, então serão apresentados a descrição do modelo e os resultados relevantes ao nosso estudo.

Duas espécies fazem parte do modelo, presa e predador, denotados por A e B respectivamente. É proibida a presença de mais de uma partícula de um mesmo tipo em um dado sítio, mas se duas partículas são de espécies diferentes, a coexistência delas no sítio é permitida. Logo, quatro são os estados de ocupação possíveis para cada sítio. São eles: vazio; ocupado por um único A ; ocupado por um único B ; e por último, ocupado por um A e um B . Daí vem o nome do modelo, *four-state predator-prey model*, ou 4SPP.

Temos três processos determinando a dinâmica do modelo. Presas se reproduzem, à taxa p , independentemente da presença de predadores. Caso o sítio vizinho à direita de uma presa já não contenha uma partícula A também, cria-se uma ali. O segundo processo é a morte de predadores. Este processo ocorre quando dois predadores se encontram em sítios vizinhos, estejam ou não estes ocupados também por presas. Ambos os predadores se aniquilam, e a taxa deste processo foi denominada q .

O terceiro processo determina a interação entre as duas espécies, que se dá através da reprodução de um predador às custas de uma presa. Ele acontece, com taxa r , quando encontramos um predador cujo vizinho direito seja um sítio ocupado apenas por uma presa. O predador então mata esta presa e cria um outro predador em seu lugar. Não há restrições quanto a presença ou não de presa no sítio do predador mãe. Todos os processos estão ilustrados na Figura 5.

O estado absorvente do modelo surge da não existência de um processo de autoaniquilação de presas e do fato de que basta a existência de uma delas para que haja reprodução. Quando todos os predadores morrerem (densidade de predadores $\rho_B = 0$), mesmo que haja apenas um único A na rede, as presas se reproduzirão livremente até ocuparem toda a rede ($\rho_A = 1$). O outro estado absorvente, correspondente à morte de todas as partículas ($\rho_A = \rho_B = 0$), não é acessível. Podemos então tomar ρ_B como parâmetro de ordem. Os processos citados constituem uma dinâmica espacialmente assimétrica, visto que as mães de ambas as espécies geram crias apenas no sítio à sua direita, e que não há difusão. Outro fato interessante é que neste modelo, diferentemente de outros modelos de presa-predador (LIPOWSKI; LIPOWSKA, 2000; ROZENFELD; ALBANO, 1999), a presa não pode ser devorada enquanto ocupa um sítio também ocupado por um predador.

Além da fase absorvente, os autores também encontraram uma

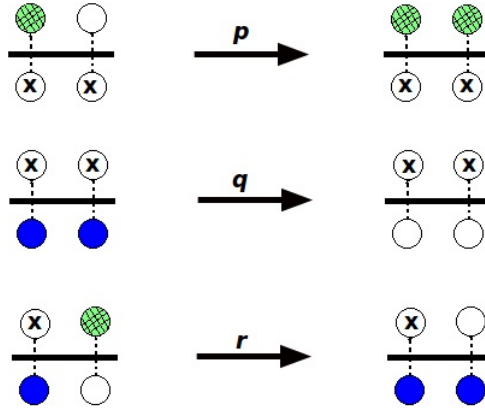


Figura 5 – Processos possíveis do modelo 4SPP e suas respectivas taxas. Os sítios são divididos em 2 ramos, os de cima para as presas e os de baixo para predadores. Círculos quadriculados representam as primeiras, círculos preenchidos representam os últimos, e círculos vazios significam sítios vazios. Um X no centro representa que o sítio pode estar tanto vazio como ocupado para o processo ocorrer.

fase ativa onde as duas concentrações p_A e p_B são não nulas. Para valores de ρ_B próximos de zero, ρ_A assume um valor não nulo menor que a unidade, e nunca vai a zero porque as presas que ocupam um mesmo sítio que um predador só podem morrer depois que este estiver morto.

O diagrama de fases foi obtido através de simulações de Monte Carlo com condições iniciais arbitrárias numa rede linear de 1000 sítios, seguindo a dinâmica descrita acima e com diferentes valores para as taxas p , q e r . Fixando as duas últimas e variando apenas a taxa de reprodução das presas, os autores encontraram um ponto crítico $p_c = 0.148(4)$ abaixo do qual a quantidade de presas é insuficiente para manter vivos os predadores, e a rede acaba completamente coberta de presas. Mas quando aumentamos p acima de p_c as densidades saturam e atingimos um estado estacionário com $\rho_A < 1$ e $\rho_B > 0$.

Quando se deixa variar apenas o parâmetro q obtém-se também uma transição de fase para o estado absorvente $\rho_A = 1, \rho_B = 0$ em $q_c = 0.095(6)$, com a fase ativa sendo atingida para q abaixo desse valor. Fixando apenas r encontra-se o diagrama de fases no plano (p, q) . Estes resultados estão resumidos na Figura 6.

Os autores também calcularam os expoentes críticos do sistema.

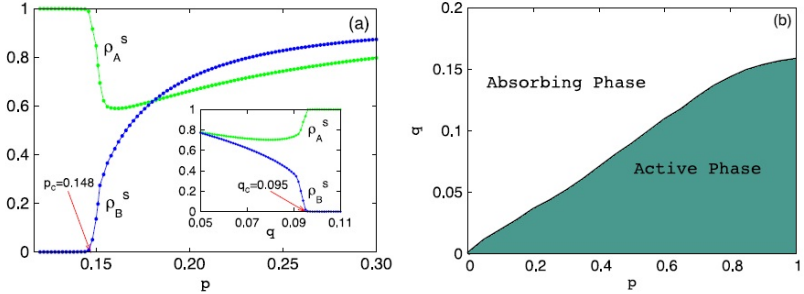


Figura 6 – (a) Densidades estacionárias ρ_A^s e ρ_B^s de presas e predadores em função da taxa de reprodução de presas p com valores fixos de $q = 0,02$ e $r = 0,9$. No gráfico interno temos de novo as densidades, agora em função da taxa de morte de predadores q , com $p = 0,55$ e $r = 0,9$. (b) Diagrama de fases no plano (p, q) com r fixado em $0,9$ (CHATTERJEE; BASU, 2011).

	β	α	ν_{\parallel}	z	ν_{\perp}
DP	0.276	0.159	1.733	1.580	1.096
4SPP	0.367(7)	0.194(4)	1.8(1)	1.52(0)	1.2(2)

Tabela 1 – Expoentes críticos da percolação dirigida (DP) e do modelo 4SPP.

O expoente β foi encontrado através do comportamento do tipo lei de potência, próximo ao ponto crítico, do valor estacionário de ρ_B com o desvio da criticalidade,

$$\rho_B^s \approx (p - p_c)^\beta. \quad (2.1)$$

Através de funções de escala e análise de escala de tamanho finito encontraram também os expoentes α , ν_{\parallel} , z e ν_{\perp} , revelando que o sistema pertence a uma classe de universalidade diferente da percolação dirigida. Os expoentes encontrados foram os mesmos, tanto mantendo-se p como q fixos, e a adição de difusão ao sistema também não provocou alteração. Os expoentes estão listados na Tabela 1.

3 MODELO MONÔMERO-MONÔMERO COM MECANISMO DE ELEY-RIDEAL

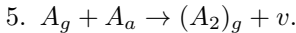
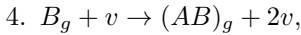
Neste capítulo apresentaremos o modelo utilizado em nossos estudos. Ele é uma variação do modelo monômero-monômero visto anteriormente, que apesar de simples, pode levar a estudos bastante complexos, como o agrupamento fractal dos reagentes (ZIFF; FICHTHORN, 1986). Adicionamos ao modelo o mecanismo de Eley-Rideal (E.R.) (ELEY, 1941) para a espécie A . Por esse mecanismo (ATKINS; PAULA, 2006), um monômero A na fase gasosa pode reagir com um monômero de mesma espécie adsorvido na rede, independentemente da vizinhança deste ou da existência de vacâncias na rede. Este mecanismo contrasta com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood no qual todos os reagentes estão adsorvidos. Apesar de, como as experiências nos dizem (KUIPERS et al., 1991), na natureza os processos ocorrem também em situações intermediárias entre os dois mecanismos, consideraremos a situação ideal onde apenas um deles ocorre.

3.1 DETALHES DO MODELO

Consideramos um sistema composto de uma superfície catalítica unidimensional, representada por uma rede linear, em contato com um reservatório infinito de monômeros de duas espécies diferentes, A e B . As partículas entram em contato com a superfície em proporção determinada pelas concentrações das espécies no reservatório: temos as probabilidades y_A para que a espécie A chegue à rede e $y_B = 1 - y_A$ para a espécie B . Por ser o reservatório infinito, as alterações de concentração das espécies nele, devidas as adsorções e reações na rede, podem ser ignoradas. Ao ser adsorvido, cada monômero ocupa um sítio da rede apenas, seja qual for a sua espécie.

Os possíveis processos envolvidos na adsorção dos monômeros são cinco. Quatro deles são idênticos aos do modelo monômero-monômero. O processo restante é responsável pelo mecanismo ER. Os processos possíveis estão relacionados abaixo:

1. $A_g + v \rightarrow A_a$,
2. $B_g + v \rightarrow B_a$,
3. $A_g + v \rightarrow (AB)_g + 2v$,



Os subíndices g e a indicam monômeros na fase gasosa e adsorvido na rede, respectivamente; v indica um sítio vazio.

Os dois primeiros processos representam a adsorção de partículas no catalisador, e só ocorrem caso não haja monômeros de espécie diferente entre os primeiros vizinhos. Os processos 3 e 4 ocorrem sempre que houver em um sítio adjacente ao sítio onde ocorreu a adsorção uma partícula de espécie diferente da recém adsorvida. Os dois monômeros formam, via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood um dímero AB e deixam imediatamente a rede. Os respectivos sítios ficam então vazios, impossibilitando, portanto, a presença na rede de um par de vizinhos $A-B$. O processo 5 adiciona o mecanismo de Eley-Rideal e representa a reação de um monômero A na forma gasosa, não adsorvido, com um monômero A adsorvido. O produto A_2 deixa a rede criando uma vacância apenas. Como consideramos reações instantâneas, temos um modelo controlado pela taxa de deposição. Caso um monômero A tente adsorver em um sítio ocupado por um monômero B , ou vice-versa, nada acontece. O sistema possui homogeneidade espacial e invariância translacional, e nos cálculos e simulações que seguem assumiremos condições periódicas de contorno.

Por simplicidade não permitiremos mais nenhum outro mecanismo além dos acima descritos, como desorção ¹, readsorção de produtos, difusão, etc. Não há nenhum parâmetro de energia, e como os monômeros não podem ser rearranjados depois de adsorvidos, o modelo é intrinsecamente irreversível.

Denotamos a densidade de sítios vazios, de sítios ocupados por partículas do tipo A e do tipo B por p_v , p_A e p_B , respectivamente. Como cada sítio deve estar em um desses três estados temos a equação de normalização:

$$p_v + p_A + p_B = 1. \quad (3.1)$$

Nosso único parâmetro de controle será y_A , e o parâmetro de ordem será a densidade de sítios ativos. Aqui, diferentemente do modelo

¹No caso específico do nosso modelo, o processo 5, que representa o mecanismo de Eley-Rideal, pode ser visto como a desorção de monômeros A com taxa idêntica a probabilidade de uma molécula A tentar adsorver onde outra molécula A já está adsorvida. Esta coincidência pode não ocorrer em outros modelos e reações, e o mecanismo E.R. e desorção podem ser distintos matematicamente. Saber como o mecanismo funciona em nosso modelo nos dá indícios de como ele funcionaria em outros sistemas.

monômero-monômero, uma rede completamente cheia continua ativa desde que contenha sítios ocupados por partículas A , pois eles podem mudar de estado graças ao mecanismo ER. Portanto, a densidade de sítios ativos é dada pela soma das densidades de sítios vazios com a densidade de monômeros A adsorvidos, ou seja, $p_v + p_A$.

3.2 MÉTODO DE CAMPO MÉDIO

A primeira abordagem no estudo de um modelo novo costuma ser com o método de aproximações de campo médio, pois ele constitui uma maneira relativamente rápida e fácil de obter resultados. Mesmo que os resultados obtidos não sejam precisos (nas aproximações de mais baixa ordem podem não estar nem qualitativamente corretos) eles nos ajudam muito fornecendo informações importantes que guiarão estudos posteriores.

O método consiste em encontrar as equações mestras que descrevem as taxas de evolução temporal das densidades e resolvê-las utilizando aproximações nas correlações entre os sítios da rede. Na maioria dos casos, sem as aproximações, obter uma solução não seria possível. Devemos levar em conta todos os processos pelos quais há mudanças de concentração na rede de qualquer uma das espécies, bem como da concentração de sítios vazios. Na primeira aproximação considerada, a chamada aproximação de sítios, as correlações entre sítios são descartadas. Na segunda aproximação, a aproximação de pares, levamos em conta as correlações entre primeiros vizinhos, mas apenas estas. Os resultados ficam mais precisos à medida que consideramos mais interações, no entanto, as equações ficam extremamente mais complicadas, sendo mais interessante utilizar simulações ao invés de aproximações de ordem mais alta para a obtenção de resultados mais precisos.

3.2.1 Aproximação de Sítios

Para nossos primeiros cálculos temos de descobrir como cada um dos processos citados na seção anterior altera a composição da rede, e qual a probabilidade de cada um deles ocorrer. Consideraremos nos cálculos seguintes a rede como sendo homogênea (translacionalmente invariante) e como tendo condições periódicas de retorno. Vamos ao cálculo das taxas de ocorrência de cada processo:

1. $A + v \rightarrow A_a$: Para que este processo ocorra, em primeiro

lugar precisamos que a próxima partícula a ser depositada seja do tipo A , o que ocorre com probabilidade y_A . Precisamos também que o sítio escolhido para a adsorção esteja vazio, cuja probabilidade é p_v . E, por último, para que o monômero fique adsorvido é necessário que não haja nenhum B entre os dois primeiros vizinhos. Podemos escrever essa probabilidade em termos de y_B ou de y_A , $(1 - p_B)^2 = (p_v + p_A)^2$. Juntando tudo temos, em uma dimensão, que:

$$T_1 = y_A p_v (p_v^2 + 2p_v p_A + p_A^2). \quad (3.2)$$

2. $B + v \rightarrow B_a$: O raciocínio é idêntico, mudam entre si apenas os tipos de partículas. Temos y_B para que a próxima partícula a ser adsorvida seja do tipo B , p_v para que seja escolhido um sítio vazio e $(1 - p_A)^2$ para que nenhum dos sítios vizinhos contenha um monômero do tipo A . Logo:

$$T_2 = y_B p_v (p_v^2 + 2p_v p_B + p_B^2). \quad (3.3)$$

3. $A_g + v = (AB)_g + 2v$: Para que a reação ocorra, podemos ter com vizinhos qualquer um dos seguintes pares: duas partículas B , probabilidade p_B^2 ; uma do tipo A e uma do tipo B , com chance $p_A p_B$; ou um sítio vazio além de uma partícula B , $p_v p_B$. Para os dois últimos casos devemos multiplicar as probabilidades por dois, porque cada um deles representa na verdade duas situações. Por exemplo, podemos ter o trio $A - v - B$ ou $B - v - A$. Ambos são diferentes e devemos contá-los:

$$T_3 = y_A p_v (p_B^2 + 2p_A p_B + 2p_v p_B). \quad (3.4)$$

4. $B_g + v = (AB)_g + 2v$: Mesmo caso anterior, mas com um monômero B sendo adsorvido:

$$T_4 = y_B p_v (p_A^2 + 2p_A p_B + 2p_v p_A). \quad (3.5)$$

5. $A_a + A_g = (A_2)_g + v$: Este caso é o mais simples de todos. Para que esta reação ocorra é necessário apenas que um monômero A tente adsorver em outro, cujas probabilidades são y_A para o primeiro evento e p_A para o segundo, ou seja,

$$T_5 = y_A p_A. \quad (3.6)$$

Com essas taxas em mãos podemos montar as equações mestras para p_A e p_B . A terceira densidade, p_v , determinamos pela equação de vínculo (3.1). Podemos ver que o processo 1 aumenta a quantidade de

monômeros A de uma unidade, enquanto que cada um dos processos 4 e 5 diminuem este número pela mesma quantidade. Para o tipo B , o processo 2 aumenta o número de monômeros adsorvidos, enquanto que o processo 3 o diminui, ambos também em uma unidade. As equações de perda e ganho são portanto:

$$\frac{d}{dt}p_A = T_1 - T_4 - T_5, \quad (3.7)$$

e

$$\frac{d}{dt}p_B = T_2 - T_3. \quad (3.8)$$

Utilizamos o método de Runge-Kutta (PRESS et al., 1992) de quarta ordem para resolver estas equações, partindo da condição inicial de rede completamente vazia ($p_v=1$). Na Figura 7 apresentamos o diagrama de coberturas do modelo. Como veremos adiante, a aproximação de sítios fornece resultados preliminares, pois apesar de quantitativamente errados, eles estão, no nosso caso, qualitativamente corretos. Vê-se no diagrama de cobertura que para valores de y_A menores que 0,5 a rede atinge seu estado absorvente, ficando totalmente coberta por monômeros do tipo B . Como o número de monômeros A é muito baixo, o mecanismo de ER não introduz mudanças significativas no sistema e temos o mesmo resultado da aproximação de sítios do modelo monômero-monômero. Para valores de y_A maiores do que 0,5, entretanto, temos um comportamento completamente diferente. Em 0,5 a concentração de B decresce abruptamente, tendo uma variação mais suave à medida em que se aumenta y_A , indo eventualmente a zero quando $y_A = 1$. A densidade de sítios vazios cresce também muito rapidamente a partir de $y_A = 0,5$, até atingir um máximo e e diminuir suavemente até o valor 0,5 em $y_A = 1$, igualando-se à densidade p_A .

Interpretamos estes resultados da seguinte maneira: o pico em p_v , onde temos o menor valor para a soma $p_A + p_B$, representa o auge das reações. Ali, a quantidade de monômeros A e B é reduzida porque a quantidade de reações é muito grande, esvaziando sempre a rede. No extremo $y_A = 1$, em que apenas partículas A caem, se o sítio escolhido estiver vazio, elas adsorvem, se ele estiver ocupado, ocorre a reação via mecanismo ER e cria-se um sítio vazio. Logo, a probabilidade de criação de uma vacância é igual a p_A : caso a densidade de A seja alta, também o é a tendência de criarem-se vacâncias, o que acaba por diminuir p_A . O inverso também é verdadeiro, com poucas partículas a tendência é que as partículas recém chegadas fiquem adsorvidas, e o sistema tenda a entrar num estado estacionário em $p_A = p_v = 0,5$.

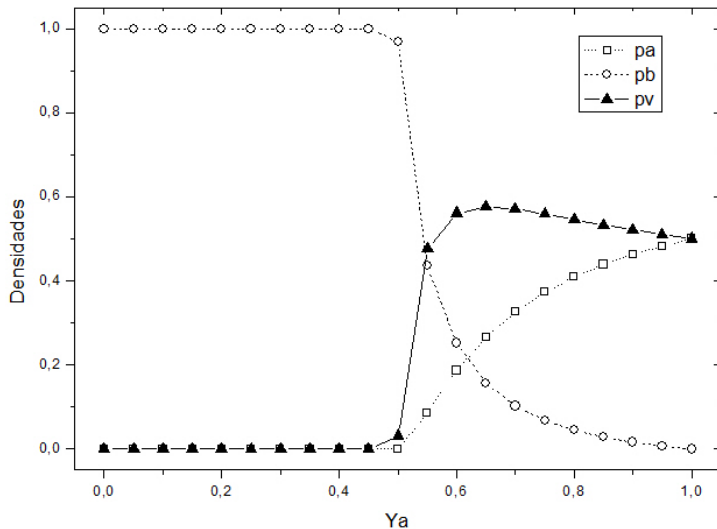


Figura 7 – Diagrama de cobertura na aproximação de sítios. As linhas servem como guia para os olhos.

3.2.2 Aproximação de Pares

Após o estudo inicial através da aproximação de sítios, nosso próximo passo foi aplicar a aproximação de pares. Nela, ao invés de considerarmos os sítios isoladamente, consideramos pares de sítios, e com isso levamos em conta a correlação de cada sítio com seus vizinhos. A aproximação de pares representa um significativo avanço em relação à aproximação de sítios, pois as densidades de pares nos dão indícios da disposição das partículas na rede. Em nosso caso a principal diferença entre as duas aproximações vem da proibição de um par $A - B$ existir na rede. Na aproximação de sítios tratávamos os sítios isoladamente, e apesar de as equações não favorecerem a existência do par, a proibição não existia, e pares $A - B$ acabaram sendo levados em conta, assim como ocorre no modelo monômero-monômero. Ao tratarmos de pares, explicitamos essa proibição e o problema acima não ocorre.

Primeiro precisamos saber como podemos escrever as probabilidades de três ou mais sítios em termos de probabilidades de pares, pois uma mudança em um par muda também o par adjacente, como

veremos adiante. A probabilidade de termos três sítios, de estados i, j e k , é a multiplicação da probabilidade do par $i - j$ pela probabilidade condicional de termos k dado que já temos j , $p(k|j) = \frac{p_{jk}}{p_j}$:

$$p_{ijk} \simeq \frac{p_{ij}p_{jk}}{p_j}. \quad (3.9)$$

Com pensamento análogo obtém-se o resultado para a probabilidade de quatro sítios:

$$p_{ijkl} \simeq \frac{p_{ij}p_{jk}p_{kl}}{p_jp_k}, \quad (3.10)$$

e assim por diante.

Assumimos que a probabilidade de encontrarmos um par $i - j$ é a mesma que a de se encontrar um par $j - i$. Por isso, consideraremos iguais também as taxas de transição de ambos os pares. Montaremos as equações mestras para as probabilidades de pares. Entretanto, se quisermos comparar com os resultados obtidos na seção anterior com a aproximação de sítios teremos de relacionar as probabilidades de pares com as de sítios. Para isso basta somar a probabilidade p_{ij} em um dos índices:

$$p_j = \sum_i p_{ij}. \quad (3.11)$$

Desta forma podemos escrever as equações para as probabilidades de sítios:

$$\begin{aligned} p_A &= p_{vA} + p_{AA}, \\ p_B &= p_{vB} + p_{BB}, \\ p_v &= p_{vA} + p_{vB} + p_{vv}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde assumimos que $p_{AB} = 0$.

A equação de vínculo (3.1) é equivalente à equação de vínculo para os pares, ou seja,

$$p_{AA} + p_{BB} + p_{vv} + 2(p_{vA} + p_{vB}) = 1. \quad (3.13)$$

O fator dois multiplicando as duas últimas parcelas se deve ao fato de $p_{ij} = p_{ji}$. Agora podemos passar para os processos da aproximação de pares. Eles estão listados na Tabela 2.

Vamos ao cálculo deles:

1. $v - v \rightarrow v - A$: Para que um par $v - v$ passe a ser um par $v - A$ é primeiro necessário que uma partícula A caia, probabilidade y_A .

$\frac{De \rightarrow}{\text{Para} \downarrow}$	$v - v$	$v - A$	$v - B$	$B - B$	$A - A$
$v - v$	x	T_3	T_5	x	x
$v - A$	T_1	x	x	x	T_8
$v - B$	T_2	x	x	T_7	x
$B - B$	x	x	T_6	x	x
$A - A$	x	T_4	x	x	x

Tabela 2 – Processos possíveis na aproximação de pares. Processos marcados com um x não são permitidos.

Além de necessitarmos dos dois sítios vazios acima, o outro primeiro vizinho de A tem de estar obrigatoriamente vazio ou ocupado por outra partícula A , para que não ocorra reação. Ou seja, é necessário ter ou a tripla $v - v - v$ ou $v - v - A$, cujas probabilidades são, respectivamente, $p_{vv}(\frac{p_{vv}}{p_v})$ e $p_{vv}(\frac{p_{vA}}{p_v})$. Assim temos:

$$T_1 = y_A p_{vv} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right). \quad (3.14)$$

As taxas para os processos T_2 , T_4 e T_6 são obtidas de maneira muito semelhante:

$$T_2 = y_B p_{vv} \left(\frac{p_{vB}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right), \quad (3.15)$$

$$T_4 = y_A p_{vA} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right), \quad (3.16)$$

$$T_6 = y_B p_{vB} \left(\frac{p_{vB}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right). \quad (3.17)$$

2. $v - A \rightarrow v - v$: Este processo é mais complicado porque precisamos analisar não só os sítios primeiros vizinhos do par escolhido para a adsorção, mas também seus segundos vizinhos. Consideremos cinco sítios, $i - j - k - l - m$. O par $j - k$ será o par a ser analisado, que passará de $v - A$ para $v - v$.

Ignorando inicialmente o mecanismo ER, para que a reação ocorra, e tenhamos dois sítios vazios no par central é necessário que uma partícula B seja adsorvida no sítio vazio deste par, j , ou no outro vizinho do sítio k , l . Vamos estudar inicialmente o primeiro caso.

Começamos com o fator $y_B p_{vA}$ correspondente às chances de termos um monômero B adsorvendo no par central. Ao analisar o sítio i , vê-se que qualquer que seja o estado dele há a possibilidade de

termos o par final desejado. Temos então os fatores $\frac{p_{vv}}{p_v}$, $\frac{p_{vB}}{p_v}$ e $\frac{p_{vA}}{p_v}$ para i vazio, ocupado por B ou A respectivamente. Neste último caso, o monômero recém adsorvido tem duas partículas A para reagir, então multiplicamos por $\frac{1}{2}$ o fator a ele relacionado para ficar apenas com a reação de interesse (pois a probabilidade de reação entre as duas é a mesma). Assim temos para a adsorção no sítio j :

$$y_B p_{vA} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} + \frac{p_{vA}}{2p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \right).$$

Agora vamos considerar a adsorção no sítio l . Temos de garantir que l esteja vazio dado que k contém A , cuja probabilidade é $\frac{p_{vA}}{p_A}$. Devemos analisar ainda o sítio m . Esta análise, no entanto, é idêntica a realizada para o sítio i acima. Logo temos para o caso de adsorção em l :

$$y_B p_{vA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} + \frac{p_{vA}}{2p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \right).$$

Por último, vamos considerar o mecanismo de Eley-Rideal. Com ele uma partícula A tenta adsorver no sítio k e encontra outro monômero A . Os dois então reagem formando o dímero A_2 e deixam a rede criando uma vacância em k . Para que isto ocorra, necessitamos do par central $v - A$, probabilidade p_{vA} , e que caia uma partícula A , cuja probabilidade é y_A . Somando todos os termos obtemos finalmente:

$$T_3 = y_B p_{vA} \left(1 + \frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} + \frac{p_{vA}}{2p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \right) + y_A p_{vA}. \quad (3.18)$$

As taxas dos processos restantes podem ser calculadas de maneira análoga ao cálculo de T_3 . Delas, apenas em T_8 vemos novamente o termo relacionado ao mecanismo ER. Temos, portanto,

$$T_5 = y_A p_{vB} \left(1 + \frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} + \frac{p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vB}}{2p_v} \right), \quad (3.19)$$

$$T_7 = y_A p_{BB} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} + \frac{p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vB}}{2p_v} \right), \quad (3.20)$$

$$T_8 = y_B p_{AA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} + \frac{p_{vA}}{2p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \right) + y_A p_{AA}. \quad (3.21)$$

As equações de perda e ganho para as densidades de pares são obtidas como antes, identificando em cada processo a variação da quantidade de cada tipo de par. Os resultados em termos das taxas de

transição estão abaixo:

$$\frac{d}{dt}p_{AA} = 2(T_4 - T_8), \quad (3.22)$$

$$\frac{d}{dt}p_{vA} = T_1 + T_8 - T_3 - T_4, \quad (3.23)$$

$$\frac{d}{dt}p_{BB} = 2(T_6 - T_7), \quad (3.24)$$

$$\frac{d}{dt}p_{vB} = T_2 + T_7 - T_5 - T_6, \quad (3.25)$$

$$\frac{d}{dt}p_{vv} = 2(T_3 + T_5 - T_1 - T_2). \quad (3.26)$$

Com as taxas de transição já calculadas podemos resolver as equações de perda e ganho. Utilizamos mais uma vez o método de Runge-Kutta de quarta ordem, com a mesma condição inicial de rede vazia, agora dada por $p_{vv} = 1$. Como foi dito na seção anterior, o gráfico obtido foi muito semelhante àquele obtido com a aproximação de sítios, mas agora o ponto crítico está em $y_A = 0,537$ ao invés de $y_A = 0,50$. Na figura 8 podemos ver o comportamento perto do ponto crítico. O resto do diagrama é praticamente idêntico ao da aproximação de sítios, não sendo necessário mostrá-lo.

A maior vantagem em relação à aproximação de sítios no nosso caso é a possibilidade de termos uma ideia sobre a distribuição espacial dos monômeros na rede, já que agora temos as densidades de pares, mostradas no gráfico da Figura 9. Com estas densidades podemos saber se os monômeros estão agrupados ou não na rede, já que temos as densidades de pares ocupados, vazios, e de pares de apenas um sítio ocupado.

Um máximo semelhante ao que vimos em p_v , vemos agora em p_{vv} . Este é o ponto em que as reações mais ocorrem por termos suficientes monômeros A e B e a proporção correta para que estes se encontrem e reajam. Após a reação, cria-se um par $v - v$ na rede, o que explica a alta concentração destes. Podemos ver também a tendência à formação de ilhas. Índícios disso são a sempre baixa concentração de pares $v - B$ mesmo quando p_{BB} continua alto. Entre os monômeros do tipo A o mecanismo de Eley-Rideal permite atividade dentro da ilha, coisa que não acontece com os monômeros do tipo B . Como resultado, a formação de ilhas, vista aqui na concentração de p_{AA} , é menor para

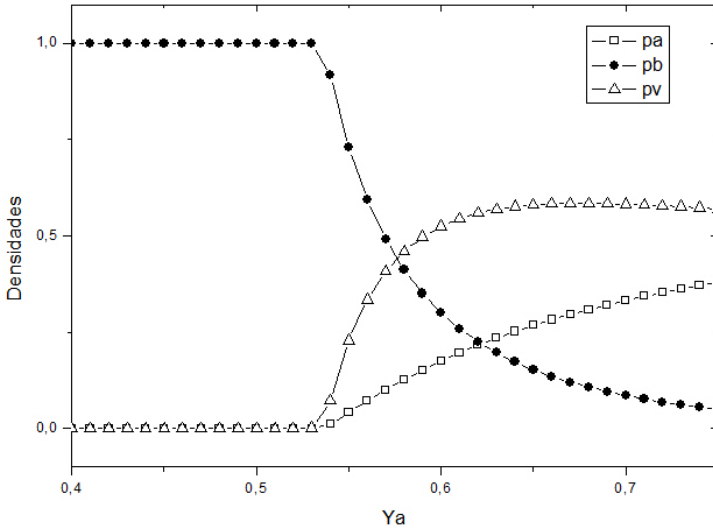


Figura 8 – Diagrama de cobertura na aproximação de pares. As linhas servem como guia para os olhos.

esta espécie. Apesar de sempre menor, p_{AA} acompanha o crescimento de p_{vA} à medida que recebe mais monômeros A .

Em sua tese de doutorado (COSTA, 2003), Costa estudou um modelo muito semelhante. Dois tipos de partículas, A e B , que também requerem apenas um sítio para adsorver, no regime controlado pela adsorção, com um produto que deixa imediatamente a rede e com 4 processos possíveis:

1. $A_g + v \rightarrow A_a$,
2. $B_g + v \rightarrow B_a$,
3. $A_a + A_a \rightarrow A_{2g}$,
4. $A_a + B_a \rightarrow (AB)_g$.

Ao adsorver, a probabilidade de reação de um monômero A é dada por

$$\Pi_{AA} = \frac{N_A}{N_A + N_B}; \Pi_{AB} = \frac{N_B}{N_A + N_B}, \quad (3.27)$$

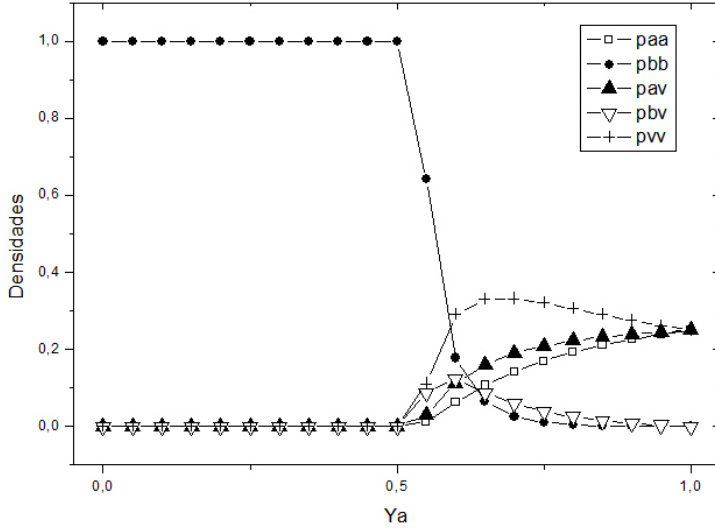


Figura 9 – Densidades dos pares no estado estacionário. As linhas servem como guia para os olhos.

onde Π_{AA} representa a probabilidade de que ele reaja com outro A , e Π_{AB} de que ele reaja com um B primeiro vizinho. $N_{A(B)}$ denota o número de primeiros vizinhos do tipo $A(B)$. O parâmetro de controle é o mesmo y_A , a probabilidade de que a próxima partícula a chegar na rede seja do tipo A . O parâmetro de ordem, no entanto, é a densidade de sítios vazios p_v , visto que para eles a configuração $p_A = 1$ é impossível de ser alcançada.

Estes 4 processos são idênticos aos nossos, com a diferença que a reação autocatalítica ocorre via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, e que foi necessária a introdução de uma probabilidade de reação já que as duas reações competem na rede. Portanto, a comparação deste modelo com o nosso serve para analisar os efeitos do mecanismo de Eley-Rideal. Na aproximação de sítios, os dois modelos apresentaram o mesmo comportamento e ponto crítico $y_A = 0,5$, mas obtendo valores diferentes para o valor estacionário do parâmetro de ordem (para $y_A = 1$, por exemplo, Costa obteve $p_v \approx 0,7$). Já na aproximação de pares houve uma discordância pequena, $y_A = 0,537$ obtido por nós contra $y_A = 0,5593$. E, como veremos nas próximas seções, essa tendência continua. Nosso sistema se mostra mais reativo, com ponto crítico

mais baixo, mesmo através de simulações de Monte Carlo.

4 MÉTODO DE MONTE CARLO

Esta seção é dedicada ao estudo do sistema através de simulações numéricas utilizando o método de Monte Carlo. Realizamos simulações no regime estacionário em cadeias lineares de cinco tamanhos diferentes. Encontramos o diagrama de cobertura do modelo e um novo valor para o ponto crítico, que como esperado é maior do que os valores obtidos com aproximações de sítios e pares. Através da análise de escala obtivemos também a relação entre os expoentes críticos β e ν_{\perp} , assim como os seus respectivos valores. Estudamos também as razões dos momentos do parâmetro de ordem.

4.1 SIMULAÇÕES

Estados estacionários ativos verdadeiros, como aqueles que vimos nas aproximações de campo médio para valores de y_A acima do valor crítico, existem apenas para sistemas de tamanho infinito. Quando não é este o caso, ocorre que eventualmente oscilações relativamente grandes levam a rede a ficar completamente coberta de monômeros B . Então, este estado absorvente é também o único estado possível para o sistema. Como é impossível simularmos em uma rede infinita, toda a simulação realizada o atingirá se esperarmos um tempo suficiente longo, independentemente do valor de y_A (a não ser para $y_A = 1$). Ocorre que nas simulações realizadas acima do ponto crítico felizmente o sistema passa uma parte de tempo considerável em um estado estacionário ativo meta-estável, correspondente ao que vimos em campo médio. Nele, suas propriedades e configurações variam relativamente pouco. São nestes estados estacionários ativos que realizamos nossos cálculos. Para valores abaixo do ponto crítico, onde o único estado estacionário é o absorvente mesmo para sistemas infinitos, as simulações acabam por tornarem-se inertes sem passar por um estado estacionário ativo.

Hoje já existe uma grande bibliografia tratando de problemas de física computacional (PANG, 2006), de geradores de números aleatórios (CHAPMAN, 2007), de simulações dentro e fora do equilíbrio (NEWMAN; BARKEMA, 1999; LANDAU; BINDER, 2000), que têm propriedades bem diferentes.

As simulações de sistemas intrinsecamente fora do equilíbrio, como o nosso, são bem diferentes daquelas feitas para o estudo de sistemas em equilíbrio. As condições de balanço detalhado e de er-

godicidade não são satisfeitas, logo não há garantia de que o estado estacionário atingido seja o mesmo independentemente da dinâmica escolhida, o que nos restringe a escolha da dinâmica original do modelo, como estabelecida nas seções anteriores.

A principal ferramenta que podemos utilizar a fim de tornar mais eficientes nossas simulações é a utilização de um algoritmo de tempo contínuo. Tradicionalmente, a evolução temporal nas simulações é feita de maneira discreta. Em uma rede de N sítios, a cada N tentativas de mudar a configuração da rede atualizamos o tempo em um passo de Monte Carlo (ou MCS, do inglês *Monte Carlo Step*), unidade utilizada em simulações. Como escolhemos o sítio a se tentar a adsorção com probabilidade $\frac{1}{N}$, cada sítio é escolhido, em média, uma vez a cada MCS. Este tipo de simulação se torna muito ineficiente no nosso modelo, pois na proximidade do estado absorvente existem poucos sítios vazios e a maioria das tentativas de adsorção ou reação fracassa, resultando em nenhuma alteração na configuração do sistema e em tempo de computação perdido. O algoritmo de tempo contínuo utilizado possui duas listas: uma de sítios vazios e uma de sítios ativos (sítios vazios e sítios ocupados por monômeros A). Caso o monômero que chegue à rede seja do tipo B escolhemos um sítio da primeira lista, caso contrário escolhemos da segunda. Assim garantimos que sempre ocorra alguma mudança na configuração do sistema. Após a ocorrência de um destes eventos atualizamos o tempo em $\Delta t = \frac{1}{N_v}$ para a tentativa de deposição de um monômero B , ou $\Delta t = \frac{1}{N_v + N_A}$ para um monômero A , para representar, em média, as tentativas que seriam rejeitadas.

Vamos agora à dinâmica do algoritmo. Primeiro gera-se um número aleatório para escolher qual monômero cairá na rede: A com probabilidade y_A ou B com probabilidade $y_B = 1 - y_A$. Depois seleciona-se aleatoriamente da lista apropriada um sítio para a adsorção. Se o sítio estiver vazio, ocorre a adsorção e temos de observar a vizinhança. Se houver um ou mais monômeros de espécie diferente entre os primeiros vizinhos, a partícula recém chegada reage com um deles (havendo mais de um escolhemos aleatoriamente) e ambos deixam a rede, criando duas vacâncias. Se o sítio possuir como primeiros vizinhos apenas sítios vazios ou ocupados por partículas da mesma espécie, o monômero permanece adsorvido. O mecanismo de Eley-Rideal aparece quando tentamos adsorver uma partícula A em um sítio que já esteja ocupado por outra partícula A . Nesta situação, a reação acontece e o produto deixa a rede. O sítio em questão passa a estar desocupado.

Em todas as simulações utilizamos condições de contorno periódicas e redes homogêneas. Foram realizadas simulações para redes de tama-

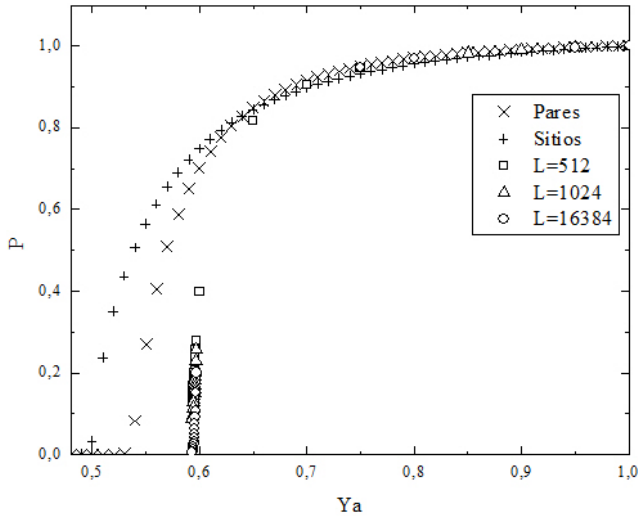


Figura 10 – Comparação das densidades do parâmetro de ordem no estado estacionário.

nhos $N = 512(2^9)$ até $N = 16384(2^{14})$ sítios, sempre em potências de 2. Encontramos nas simulações comportamento semelhante àquele encontrado nas aproximações de campo médio, como podemos ver para o parâmetro de ordem na Figura 10. Para valores de y_A abaixo do valor crítico y_{A_c} a rede rapidamente atinge o estado absorvente, com todos os sítios ocupados por monômeros B , enquanto que acima disso há sempre um estado estacionário ativo. O comportamento de p_A e p_v também continua idêntico, p_v tendo um máximo antes de convergir ao valor final $p_v = p_A = 0,5$.

4.2 ANÁLISE DE ESCALA DE TAMANHO FINITO

Apesar do que pode parecer pela Figura 10, os valores das simulações não são todos iguais, e quando o sistema não se encontra no estado absorvente os valores estacionários do parâmetro de ordem variam para distintos tamanhos de rede e valores do parâmetro de con-

trole y_A , o que nos sugere uma análise de escala do nosso parâmetro de ordem. Esta análise surgiu primeiro no contexto de equilíbrio (BINDER, 1981b), no modelo de Ising e fluídos de Bose por exemplo (FISHER; BARBER, 1972), depois fora do equilíbrio em diferentes modelos, como Ising (GRANDI, 1996), processo de contato de pares e outros modelos com infinitas configurações absorventes (JENSEN; DICKMAN, 1993), modelos de catálise (COSTA, 2003; ANDRADE, 2010; PARK; KIM; PARK, 1995), os modelos de predador-presa do capítulo anterior, crescimento de tumores (PEDRO, 2012), etc. Ela acabou tornando-se uma das principais ferramentas para o estudo de transições de fase.

Começamos nossa análise assumindo que possamos escrever nosso parâmetro de ordem $p = p_v + p_A$ como uma função homogênea generalizada (ver apêndice) que depende das variáveis tamanho de rede, L , e distância do ponto crítico y_{A_c} , $\Delta = y_A - y_{A_c}$.

$$p = \lambda f(\lambda^a L, \lambda^b \Delta), \quad (4.1)$$

onde a , b e λ são números arbitrários. Pela definição de função homogênea podemos escolher o valor que quisermos para λ . A fim de juntarmos a dependência de L e Δ , escolhemos $\lambda = L^{-\frac{1}{a}}$. Com isso

$$\lambda^a L = (L^{-\frac{1}{a}})^a L = \frac{L}{L} = 1,$$

e substituindo na equação anterior:

$$p = L^{-\frac{1}{a}} f(1, L^{-\frac{b}{a}} \Delta) = L^{-\frac{1}{a}} f(L^{-\frac{b}{a}} \Delta). \quad (4.2)$$

A função $f(x)$ tem duas propriedades importantes: seu comportamento quando x tende ao infinito é dado por $f(x) \approx x^c$; e quando x tende a zero temos $f(0)$ constante. Essas propriedades são importantes porque a partir delas identificamos o que são os expoentes a e b e os relacionamos com os expoentes críticos do sistema. Quando o tamanho do sistema tende ao infinito, o comportamento do parâmetro de ordem p é dado pelo expoente β ,

$$p \approx (y_A - y_{A_c})^\beta = \Delta^\beta. \quad (4.3)$$

Utilizando a primeira propriedade, já substituindo x^c pelo argumento de f , e igualando as equações 4.2 e 4.3:

$$\Delta^\beta = L^{-\frac{1}{a}} (L^{-\frac{b}{a}} \Delta)^c = \Delta^c L^{-\frac{1-bc}{a}}.$$

Igualando os expoentes de Δ encontramos $\beta = c$. Lembrando que o

lado esquerdo da equação foi obtido no limite $L \rightarrow \infty$ e que o tamanho L do sistema, neste limite, não pode influenciar em p , temos $\frac{-1-bc}{a} = 0$, $b = \frac{-1}{\beta}$.

Falta encontrarmos o expoente a , e para isso usaremos a segunda propriedade de $f(x)$ apresentada, isto é, $f(0)$ constante (independe de L). Desta maneira, podemos ignorar $f(0)$, pois trabalharemos nas vizinhanças do ponto crítico, $\Delta = 0$, e a função não afetará o cálculo dos expoentes. No ponto crítico toda a rede está conectada e o comprimento de correlação ξ atinge toda a rede, de forma que $\xi = L$. Com isso temos, em $\Delta = 0$:

$$p = L^{-\frac{1}{a}} f(0) \approx \xi^{-\frac{1}{a}}. \quad (4.4)$$

Nas vizinhanças do ponto crítico e no limite de um sistema infinito, o comportamento do comprimento de correlação é governado pelo expoente ν_{\perp} , $\xi \approx \Delta^{-\nu_{\perp}}$. Substituindo na equação 4.4 acima chegamos a $p \approx (\Delta^{-\nu_{\perp}})^{-\frac{1}{a}}$. Comparando com a outra equação que tínhamos para p no mesmo regime, equação 4.3,

$$\Delta^{\frac{\nu_{\perp}}{a}} = \Delta^{\beta}.$$

Dessa igualdade encontramos o último expoente, $a = \frac{\nu_{\perp}}{\beta}$. Agora estamos em condições de escrever o parâmetro de ordem p em função dos expoentes críticos, substituindo a em 4.2

$$p \approx L^{-\frac{\beta}{\nu_{\perp}}} f(\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}). \quad (4.5)$$

Tomando o logaritmo dos dois lados dessa equação e usando a propriedade $\ln(a^b * c) = b \ln a + \ln c$ dos logaritmos, chegamos a

$$\ln p \approx -\frac{\beta}{\nu_{\perp}} \ln L + \ln f(\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}), \quad (4.6)$$

equação que no ponto crítico (lembrando que $\ln f(0)$ é uma constante), toma a forma de uma equação de reta com inclinação $-\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$. De posse desta informação temos uma ferramenta valiosa para encontrar o ponto crítico: basta fazermos um gráfico de $\ln p$ X $\ln L$ para diferentes valores de y_A . O valor crítico será aquele cujo gráfico é uma reta, e a sua inclinação nos dará a razão $-\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$. O valor crítico encontrado foi $y_A = 0,596(3)$ e a razão de expoentes $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0,231(6)$, como mostra a Figura 11. Voltamos agora mais uma vez nossa atenção ao modelo estudado por Costa (COSTA, 2003). A análise de escala em uma dimensão revelou um ponto crítico um pouco maior do que o por nós obtido, $y_A = 0,63743$. O valor da razão $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0,25$ também é muito

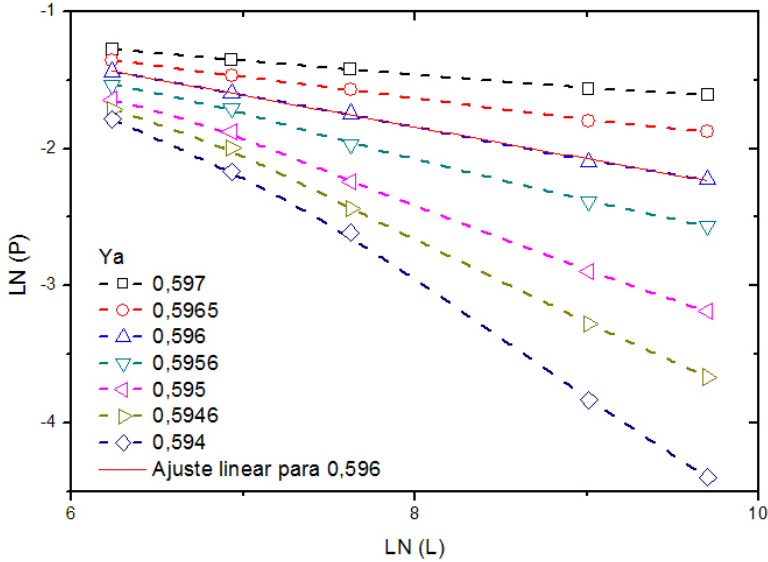


Figura 11 – Variação do valor estacionário do parâmetro de ordem p com o tamanho da rede. A reta em $y_A = 0,596(3)$ indica o ponto crítico, e sua inclinação nos dá $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0,231(6)$.

próximo ao que obtivemos.

4.3 MOMENTOS DO PARÂMETRO DE ORDEM

Uma forma alternativa de estudarmos o ponto crítico de um modelo e analisar a qual classe de universalidade ele pode pertencer foi apresentado por Binder (BINDER, 1981a), e utilizado inicialmente para o modelo de Ising no contexto de equilíbrio. O método consiste em um grupo de renormalização da distribuição do parâmetro de ordem e dos seus momentos, utilizando o fato de que no ponto crítico as razões entre os momentos independem do tamanho L do sistema. Este método também mostrou resultados extremamente satisfatórios para sistemas intrinsecamente fora do equilíbrio, como o processo de contato, o processo de contato de pares (DICKMAN; SILVA, 1998), para o crescimento de tumores (PEDRO, 2012), para o modelo ZGB (LEITE; HOENICKE; FIGUEIREDO, 2001) e para outros modelos de catálise (ANDRADE, 2010).

Começamos definindo a média e os momentos do parâmetro de

ordem (TOMÉ; OLIVEIRA, 2001). A média de uma função $f(x)$ cuja densidade de probabilidade associada à variável x seja $\rho(x)$ é dada por

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x)\rho(x)dx. \quad (4.7)$$

O n -ésimo momento m_n da distribuição é definido como sendo o valor esperado de x^n

$$m_n = \langle x^n \rangle = \int x^n \rho(x)dx. \quad (4.8)$$

Podemos obter os momentos a partir da função característica

$$g(k) = \int \rho(x)e^{ikx} dx = \langle e^{ikx} \rangle, \quad (4.9)$$

que desenvolvida em série de Taylor pode ser escrita como

$$g(k) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} m_n. \quad (4.10)$$

A função característica também gera os cumulantes Q_n ,

$$g(k) = \exp\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} Q_n\right). \quad (4.11)$$

Se tomarmos o logaritmo do lado direito de 4.10 e desenvolvermos em série de Taylor, a comparação com o lado direito de 4.11 nos dá uma relação entre os momentos e os cumulantes. Nós utilizaremos apenas os dois primeiros cumulantes, $Q_1 = m_1$ que é a própria média e $Q_2 = m_2 - m_1^2$.

Como vimos anteriormente, no ponto crítico podemos escrever nosso parâmetro de ordem p como

$$p \approx L^{-\frac{\beta}{\nu_{\perp}}} f(\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}). \quad (4.5)$$

Como ele já é a média, podemos escrever no ponto crítico:

$$p = m_1 \approx L^{-\frac{\beta}{\nu_{\perp}}}. \quad (4.12)$$

Seja $\rho(p, L)$ a distribuição de probabilidades de p . Com essa densidade

podemos escrever os momentos de mais alta ordem

$$m_k = \int_0^1 p^k \rho(p, L) dp = I_k L^{-\frac{k\beta}{\nu_\perp}}, \quad (4.13)$$

com I_k independente de L quando este tende ao infinito. Então podemos, para L grande, escrever razões do tipo

$$\frac{m_k^r}{m_l^s} \propto L^{(-\frac{\beta}{\nu_\perp})(kr-ls)}. \quad (4.14)$$

Se tivermos o expoente nulo, ou seja $kr = ls$, essas razões são independentes de L no ponto crítico, e portanto os gráficos delas para diferentes tamanhos de rede L devem se cruzar no ponto crítico. Os cálculos dessas razões foram efetuados simultaneamente com as simulações das seções anteriores, sempre no estado estacionário e utilizando apenas as amostras sobreviventes.

Consideramos em nossos cálculos quatro razões de momentos:

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{m_2 - m_1^2}{m_1^2}, \\ R_2 &= \frac{m_4}{m_2^2}, \\ R_3 &= \frac{m_3}{m_1^3}, \\ R_4 &= \frac{m_3}{m_1 m_2}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

A Figura 12 mostra os gráficos de R_1 e R_2 para vários valores de L e de y_A . A análise dos momentos mostra que o ponto crítico vale $y_A = 0,595(4)$, concordando com o que foi encontrado na seção anterior. Os momentos estão listados na Tabela 3, juntamente com os mesmos valores para o processo de contato (DICKMAN; SILVA, 1998). Como podemos ver, os valores encontrados concordam quando levamos em consideração o erro das medidas. A Figura 13 nos mostra todas as razões calculadas e como elas se mantém razoavelmente constantes para os diferentes tamanhos de rede.

	R_1	R_2	R_3	R_4
Nosso modelo	0,23(5)	1,8(2)	1,7(2)	1,4(1)
CP	0.1736(2)	1.554(2)	1.523(6)	1.301(3)

Tabela 3 – Valores das razões dos momentos do parâmetro de ordem para o nosso modelo e para o processo de contato.

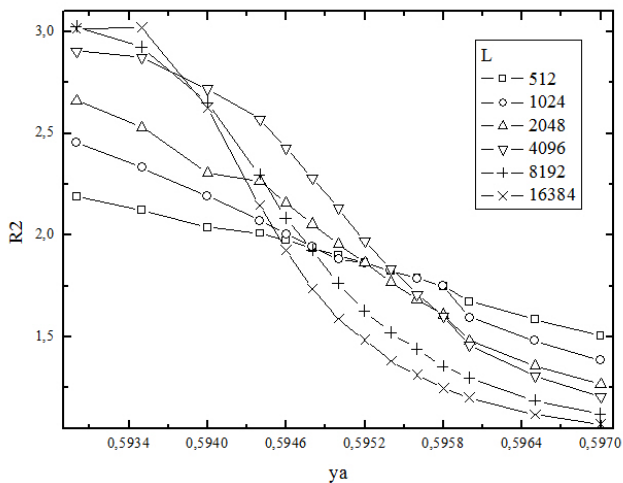
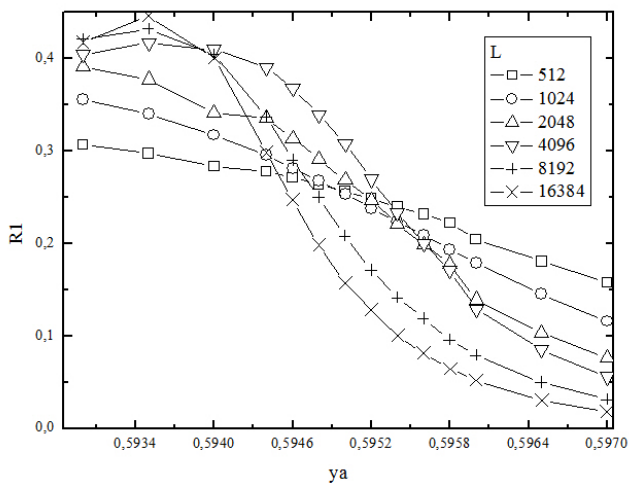


Figura 12 – Exemplos da razão de momentos do parâmetro de ordem.

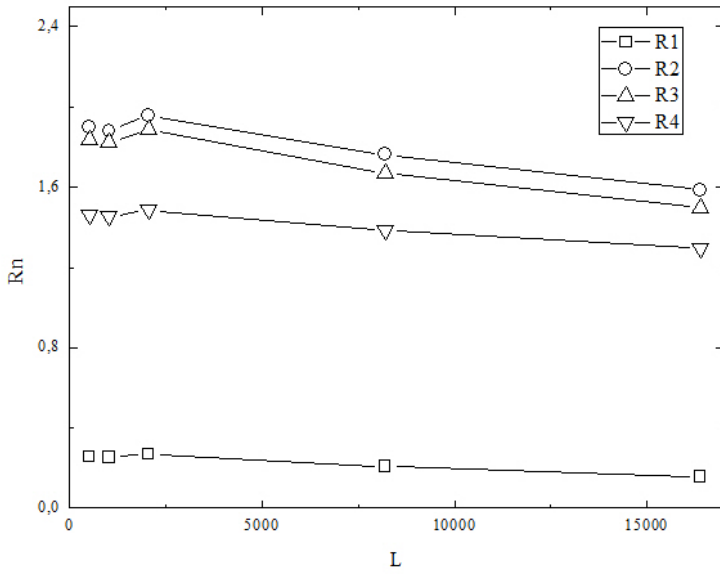


Figura 13 – As quatro razões dos momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico $y_A = 0,595(4)$.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Utilizando algumas das ferramentas mais comuns à Mecânica Estatística fora do equilíbrio, analisamos nesta dissertação o modelo monômero-monômero com um processo extra, uma reação via mecanismo de Eley-Rideal. Este mecanismo permite que um reagente adsorvido reaja com outro fora da rede, no estado gasoso. O processo adicional resultou na quebra de simetria do diagrama de fases em dois aspectos: 1) a dinâmica dos dois tipos de monômeros foi alterada com a adição da reação autocatalítica $A + A \rightarrow A_2$, visto que no modelo AB apenas saíam da rede pares de monômeros diferentes; 2) o fato desta reação ocorrer via mecanismo E.R. torna possível reações com a rede completamente coberta de A , e portanto, o estado absorvente $p_A = 1$ não existe mais. As reações ocorrem instantaneamente, no conhecido regime controlado pela adsorção.

A primeira abordagem, via aproximações de campo médio em uma dimensão, nos forneceu um diagrama de fases qualitativamente correto. A aproximação de sítios nos apontou o mesmo ponto crítico do modelo AB , enquanto que a aproximação de pares nos indicou um valor um pouco mais alto. Além disso, esta segunda aproximação revelou a tendência de formação de ilhas de apenas um tipo de monômero, resultado de não ser possível a ocorrência de um par $A - B$ na rede. Comparamos nossos resultados com os obtidos por Costa (COSTA, 2003) em sua tese de doutorado, onde foi estudado um modelo idêntico ao nosso, mas onde a reação autocatalítica ocorria via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, permitindo avaliar melhor os efeitos do mecanismo de Eley-Rideal. Encontramos pouca diferença no comportamento qualitativo, e quantitativamente o sistema fica um pouco mais ativo, com ponto crítico mais baixo na aproximação de pares.

Realizamos simulações de Monte Carlo, também em uma dimensão, que corroboraram o diagrama de fases obtido em campo médio. O valor do ponto crítico, como esperado, revelou-se um pouco maior do que os obtidos nas aproximações. Para obtermos um resultado mais preciso, nos valem da análise de escala de tamanho finito. Com ela também obtivemos a razão entre os expoentes críticos β e ν_{\perp} . Comparando com o modelo de Costa, nosso sistema continua mais ativo com um valor para o ponto crítico um pouco menor, e transição semelhante, sugerindo que ambos os sistemas pertençam à classe de universalidade da percolação dirigida. Através das simulações também obtivemos os momentos do parâmetro de ordem, que além de nos fornecer outro

método para o cálculo do ponto crítico, nos fornece valores que podem ser comparados com as razões dos momentos da percolação dirigida mesmo sem o cálculo de expoentes críticos. Apesar da pouca precisão obtida, podemos ver que os valores concordam, como era esperado, pois além da semelhança com o modelo estudado por Costa, o nosso modelo satisfaz todas as condições da conjectura PD.

Deixamos para estudos futuros uma determinação direta dos expoentes β e ν_{\perp} . Além do cálculo destes expoentes, um estudo das propriedades dinâmicas do modelo seria necessário para caracterizá-lo e definir definitivamente a que classe de universalidade ele pertence. Com estes resultados em mãos poderíamos descobrir mais sobre a importância do mecanismo E.R. comparando diretamente com todos os resultados obtidos por Costa. Seria extremamente interessante realizar uma análise epidêmica, aonde iniciamos a simulação com uma rede completamente cheia e apenas um sítio vazio na origem ¹, para avaliarmos a probabilidade de sobrevivência e o espalhamento de sítios ativos, verificando se nosso sistema é realmente mais ativo. Um sistema mais ativo resultaria em um catalisador mais eficiente, e conseguir realizar essas reações pelo mecanismo E.R. traria grandes vantagens.

Expandir o modelo para duas e três dimensões e inserir probabilidades de reação são outras maneiras possíveis de testarmos o mecanismo E.R. em situações diferentes. Seria muito interessante inclusive aplicá-los a outros modelos, principalmente modelos de infinitas configurações absorventes (JENSEN; DICKMAN, 1993), pois o mecanismo poderia diminuir o número delas e mudar essas configurações.

¹Normalmente se começaria as simulações com um sítio ativo. No entanto a impossibilidade de ocorrência do par $A - B$ na rede nos impede de começar as simulações com um A na origem.

APÊNDICE A – Funções Homogêneas Generalizadas

A.1 FUNÇÕES HOMOGÊNEAS

A análise de escala do parâmetro de ordem utilizada para o cálculo do ponto crítico é fortemente centrada no conceito de funções homogêneas generalizadas. Este apêndice dedica-se a um pequeno estudo destas funções, uma introdução informal ao assunto como apresentada por Stanley no seu livro (STANLEY, 1979). Longe de ser um estudo aprofundado, apresentamos apenas o necessário para que se entenda a análise de escala realizada. O conceito também é utilizado em outras áreas da física, como na mecânica clássica (LEMONS, 2007). Para um estudo mais aprofundado e com o formalismo matemático a sugestão é o livro do Agudo (AGUDO, 1989).

Uma função $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ é dita homogênea se ao multiplicarmos seu argumento por um fator λ pudermos escrever a função resultante como uma multiplicação da função original $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ por uma outra função $g(\lambda)$ cujo único argumento é o fator multiplicativo. Então, se $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ é homogênea, a relação

$$\mathbf{f}(\lambda\mathbf{x}) = g(\lambda)\mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (\text{A.1})$$

é válida para todo λ .

Como consequência desta definição, as funções homogêneas têm a propriedade de que basta conhecermos $g(\lambda)$ e o valor de $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ em um único ponto para que conheçamos o valor da função em todos os pontos do seu domínio. Isto porque, conhecendo o valor $\mathbf{f}(\mathbf{x}_0)$ no ponto $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$, todos os valores do domínio podem ser escritos como $\lambda\mathbf{x}_0$. O que significa que o valor da função em todo o domínio está relacionado ao seu valor no ponto conhecido por uma mudança de escala dada pela função $g(\lambda)$:

$$\mathbf{f}(\lambda\mathbf{x}_0) = g(\lambda)\mathbf{f}(\mathbf{x}_0) \quad (\text{A.2})$$

e é justamente essa característica que torna estas funções tão úteis no nosso estudo. Por esta razão a função $g(\lambda)$ é conhecida como função de escala. E ela não é arbitrária, as únicas funções que garantem a homogeneidade da função $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ são da forma

$$g(\lambda) = \lambda^m. \quad (\text{A.3})$$

O parâmetro m é chamado de grau de homogeneidade.

Para demonstrar a forma de $g(\lambda)$ aplicamos duas transformações

de escala em $f(x)$, a primeira de μ e a segunda de λ

$$f(\lambda(\mu x)) = g(\lambda)f(\mu x) = g(\lambda)g(\mu)f(x). \quad (\text{A.4})$$

Consideremos agora fazermos uma mudança de escala apenas, de valor $\mu\lambda$

$$f((\lambda\mu)x) = g(\lambda\mu)f(x). \quad (\text{A.5})$$

Como as duas mudanças de escala são idênticas, devemos ter $g(\lambda\mu) = g(\lambda)g(\mu)$. Considerando $g(\lambda)$ diferenciável e diferenciando os dois lados com relação a μ :

$$\frac{\partial}{\partial \mu} g(\lambda\mu) = \lambda g'(\lambda\mu) = g(\lambda)g'(\mu). \quad (\text{A.6})$$

Agora fazemos $\mu = 1$ e definimos $m \equiv g'(1)$. Substituindo e isolando $g(\lambda)$ temos

$$\frac{g'(\lambda)}{g(\lambda)} = \frac{m}{\lambda}. \quad (\text{A.7})$$

Integrando vem

$$\ln g(\lambda) = m \ln \lambda + c, \quad (\text{A.8})$$

onde c é a constante de integração. Podemos reescrever a equação como

$$g(\lambda) = e^c \lambda^m. \quad (\text{A.9})$$

Derivando esta última equação obtemos

$$g'(\lambda) = m e^c \lambda^{m-1}. \quad (\text{A.10})$$

Colocando nesta equação $\lambda = 1$ e lembrando que $g'(1) \equiv m$, temos $m = m e^c$. Logo a constante c é igual a zero. Substituindo c em A.9 obtemos finalmente a equação A.3.

A extensão de uma função homogênea para mais de uma variável é muito simples. Uma função homogênea de n variáveis independentes deve satisfazer para todo λ a equação

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = g(\lambda)f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{A.11})$$

onde, como antes, $g(\lambda)$ deve ser uma potência de λ . Como durante os cálculos apenas funções homogêneas de 2 variáveis foram utilizadas, fixaremos daqui em diante $n = 2$. Assim a equação A.11 fica

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^m f(x, y). \quad (\text{A.12})$$

A.2 FUNÇÕES HOMOGÊNEAS GENERALIZADAS

As funções apresentadas na seção anterior variam levemente daquelas encontradas durante a análise de escala do parâmetro de ordem. Apresentavam dois expoentes, sobre os argumentos da função ao invés de apenas um, sobre o fator λ . Estas funções são conhecidas como funções homogêneas generalizadas e tem como uma possível forma

$$f(\lambda^a \mathbf{x}, \lambda^b \mathbf{y}) = \lambda f(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (\text{A.13})$$

onde \mathbf{a} e \mathbf{b} são números arbitrários. Apesar do que pode parecer a primeira vista, trocar o fator λ por λ^m no lado direito da equação não a tornaria mais geral. Vê-se isso fazendo uma substituição de variável, $\zeta = \lambda^{\frac{1}{m}}$ e voltaríamos à forma de A.13. De maneira semelhante podemos obter as seguintes equações, que são equivalentes a A.13:

$$f(\lambda \mathbf{x}, \lambda^b \mathbf{y}) = \lambda^m f(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (\text{A.14})$$

$$f(\lambda^a \mathbf{x}, \lambda \mathbf{y}) = \lambda^m f(\mathbf{x}, \mathbf{y}). \quad (\text{A.15})$$

Concluimos este apêndice com uma característica das funções homogêneas que exploramos durante a obtenção da função para o parâmetro de ordem \mathbf{p} . Suponhamos uma função da forma A.13. Ela deve ser válida para todos os valores de λ , incluindo $\lambda = (\frac{1}{\mathbf{y}})^{\frac{1}{\mathbf{b}}}$. Substituindo:

$$f(\mathbf{x} \mathbf{y}^{-\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}}}, \mathbf{1}) = \mathbf{y}^{-\frac{1}{\mathbf{b}}} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}). \quad (\text{A.16})$$

Como a função do lado esquerdo tem a unidade como um de seus argumentos, vamos escrevê-la em termos de uma função de apenas uma variável

$$F(\mathbf{z}) \equiv f(\mathbf{z}, \mathbf{1}). \quad (\text{A.17})$$

Juntando esta última equação com a A.16 obtemos a seguinte equação

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{y}^{\frac{1}{\mathbf{b}}} F(\mathbf{x} \mathbf{y}^{-\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}}}), \quad (\text{A.18})$$

que nos mostra que podemos escrever uma função homogênea generalizada de duas variáveis como uma função da razão $(\mathbf{x}/\mathbf{y}^{\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{b}}})$ vezes $\mathbf{y}^{\frac{1}{\mathbf{b}}}$, que foi o que fizemos durante a obtenção da equação para \mathbf{p} .

REFERÊNCIAS

AGUDO, F. R. D. *Análise Real*. Lisboa: Escolar Editora, 1989.

ALBANO, E. V. Spreading analysis and finite-size scaling study of the critical behavior of a forest fire model with immune trees. *Physica A*, v. 216, p. 213–226, 1995.

ALBANO, E. V. Self-organized collective displacements of self-driven individuals. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 2129–2132, Sep 1996.

ANDRADE, M. F. de. *Comportamento Crítico de um Modelo de Reações Entre Monômeros com Múltiplas Configurações Absorventes*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ARASHIRO, E.; TOMÉ, T. The threshold of coexistence and critical behaviour of a predator-prey cellular automaton. *J. Phys. A: Math. Theor.*, v. 40, p. 887, 2007.

ATKINS, P.; PAULA, J. d. *Atkins' Physical Chemistry*. 8. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2006.

BINDER, K. Critical properties from Monte Carlo coarse graining and renormalization. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 47, p. 693–696, Aug 1981.

BINDER, K. Finite size scale analysis of Ising model block distribution functions. *Z. Phys. B*, v. 43, p. 119–140, 1981.

BOUDART, M.; DJEGA-MARIADASSOU, G. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press, 1984.

CHAPMAN, S. J. *Fortran 95/2003 for Scientists and Engineers*. [S.l.]: McGraw-Hill Primis, 2007.

CHATTERJEE, P. K. M. R.; BASU, A. Absorbing phase transition in a four state predator prey model in one dimension. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, n. L05001, Maio 2011.

CLAR, S.; DROSSEL, B.; SCHWABL, F. Self-organized critical and synchronized states in a nonequilibrium percolation model. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 75, p. 2722–2725, Oct 1995.

COSTA, E. C. da. *Estudo do Comportamento Crítico do Modelo de Reação $A + A(B) \rightarrow A_2(AB)$ numa Superfície Catalítica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, Novembro 2003.

DICKMAN, R.; SILVA, J. K. L. da. Moment ratios for absorbing-state phase transitions. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 58, p. 4266–4270, Oct 1998.

EHSASI, M. et al. Steady and nonsteady rates of reaction in a heterogeneously catalyzed reaction: Oxidation of CO on platinum, experiments and simulations. *J. Chem. Phys.*, v. 49, n. 8, p. 4949, 1989.

ELEY, D. D. The interchange of hydrogen in the adsorbed film on tungsten. *Trans. Faraday Soc.*, v. 178, p. 452–464, 1941.

FISHER, M. E.; BARBER, M. N. Scaling theory for finite-size effects in the critical region. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 28, p. 1516–1519, Jun 1972.

GOEL, N. S.; MAITRA, S. C.; MONTROLL, E. W. On the Volterra and other nonlinear models of interacting populations. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 43, p. 231–276, Apr 1971.

GRANDI, B. C. d. S. *Diagrama de Fases e Propriedades Críticas de um Modelo de Ising com Dinâmicas Competitivas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Julho 1996.

JENSEN, I.; DICKMAN, R. Nonequilibrium phase transitions in systems with infinitely many absorbing states. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 48, p. 1710–1725, Sep 1993.

KUIPERS, E. W. et al. Surface-molecule proton transfer: A demonstration of the Eley-Rideal mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 66, p. 116–119, Jan 1991.

LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000.

LEITE, V. S.; HOENICKE, G. L.; FIGUEIREDO, W. Higher-order moments at the critical point of the Ziff-Gulari-Barshad model. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 64, p. 036104, Aug 2001.

LEMOS, N. A. *Mecânica Analítica*. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

LIPOWSKI, A.; LIPOWSKA, D. Nonequilibrium phase transition in a lattice prey-predator system. *Physica A*, v. 276, p. 456–464, 2000.

MARRO, J.; DICKMAN, R. *Nonequilibrium phase transitions in Lattice Models*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

MATSUSHIMA, T.; HASHIMOTO, J.; TOPOSHIMA, I. On the kinetics and mechanism of the CO oxidation over polycrystalline iridium. *Journal Of Catalysis*, v. 58, p. 303–312, 1979.

MEAKIN, P.; SCALAPINO, D. Simple models for heterogeneous catalysis - phase transition-like behavior in nonequilibrium systems. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 87, p. 731–741, 1987.

NEWMAN, M.; BARKEMA, G. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. [S.l.]: Oxford University Press, 1999.

PANG, T. *An Introduction to Computational Physics*. Cambridge: [s.n.], 2006.

PARK, H.; KIM, M. H.; PARK, H. Dynamic scaling behavior of an interacting monomer-dimer model. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 52, p. 5664–5666, Nov 1995.

PEDRO, T. B. *Modelo de Crescimento de Tumores em Redes*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, Agosto 2012.

PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes in Fortran 77 - The Art of Scientific Computing*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

ROZENFELD, A.; ALBANO, E. Study of a lattice-gas model for a prey-predator system. *Physica A*, v. 266, n. 322-329, 1999.

ROZENFELD, A.; ALBANO, E. A self-organized system of smart preys and predators. *Physics Letters A*, v. 332, p. 361, 2004.

ROZENFELDA, A. F. et al. Altruism: A natural strategy for enhancing survival. *Physica A*, v. 369, p. 817, 2006.

STANLEY, H. E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. [S.l.]: Oxford University Press, 1979.

TOMÉ, T.; DICKMAN, R. Ziff-Gulari-Barshad model with CO desorption: An Ising-like nonequilibrium critical point. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 47, p. 948–952, Feb 1993.

TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. de. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. [S.l.]: Edusp - Editora da Universidade de São Paulo, 2001.

VOIGT, C. A.; ZIFF, R. M. Epidemic analysis of the second-order transition in the Ziff-Gulari-Barshad surface-reaction model. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 56, p. R6241–R6244, Dec 1997.

VOIT, J. *The Statistical Mechanics of Financial Markets*. [S.l.]: Springer, 2001.

YEOMANS, J. M. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. [S.l.]: Oxford University Press, 1991.

ZIFF, R.; FICHTHORN, K. Fractal clustering of reactants on a catalyst surface. *Physical Review B*, v. 34, p. 2038, 1986.

ZIFF, R. M.; GULARI, E.; BARSHAD, Y. Kinetic phase transitions in an irreversible surface-reaction model. *Physical Review Letters*, v. 56, p. 2553, 1986.