



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

COMPORTAMENTO CRÍTICO DE UM MODELO DE
REAÇÕES ENTRE MONÔMEROS COM MÚLTIPLAS
CONFIGURAÇÕES ABSORVENTES

Marcelo Freitas de Andrade

Orientado pelo Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Tese apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em Física da
Universidade Federal de
Santa Catarina como
parte dos requisitos à
obtenção do título de
Doutor em Física.

Florianópolis, junho de 2010.

“O homem está condenado à liberdade”

Jean Paul Sartre

Sumário

Agradecimentos	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	ix
Resumo	xiii
Abstract	xv
1 Introdução	1
1.1 Transições de fases, equilíbrio e não-equilíbrio	1
1.2 Percolação dirigida	4
1.3 Modelos de reações catalíticas	10
2 Efeitos térmicos em um modelo de reações competitivas	17
2.1 Descrição do modelo estudado	17
2.2 Métodos de campo médio	21
2.2.1 Aproximação de sítios	22
2.2.2 Aproximação de pares	26
3 Simulações de Monte Carlo de grandezas estacionárias	33
3.1 Método de simulação	33
3.2 Expoentes estáticos β e ν_{\perp}	43
3.3 Momentos do parâmetro de ordem	50
4 Comportamento crítico dinâmico	57
4.1 Expoente dinâmico z	57
4.2 Propagação de atividade	62
4.3 Relações de escala entre os expoentes críticos	74
4.4 Sensibilidade à condição inicial	75

4.4.1	Condição inicial: Aleatória	76
4.4.2	Condição inicial: Somente monômeros B . . .	76
5	Conclusões e perspectivas	81
A	Taxas de transições na aproximação de pares	85
A.1	Rede unidimensional	85
A.2	Rede bidimensional	89

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a meus pais, Luciano e Selma, a meus irmãos, Luciano, Rafael e Luciana, pelo apoio e paciência durante estes dez anos de física! Agradeço também ao pequeno sobrinho Matheus, por tornar a família mais alegre.

Agradeço também com especial deferência ao Professor Wagner Figueiredo por me apresentar ao tema deste trabalho e por conduzir o desenvolvimento do mesmo de forma profissional e eficiente, contribuindo de forma decisiva em minha formação na carreira científica.

Agradeço a Edio Cunha da Costa pelo importante auxílio na parte de programação e simulação, fundamental no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também a Márcio Santos, pelos esclarecimentos no período em que o Professor Wagner esteve no exterior.

Agradeço aos amigos de turma, Breno, João Paulo, Liz, Roseli, Tati, entre vários outros, pelos excelentes momentos vividos lá em Maringá.

Registro também meus agradecimentos a três pessoas que tiveram grande importância neste período de quatro anos de doutorado: Valéria, Leticia, e especialmente a Josi, pelo inestimável apoio na fase final deste trabalho e pelas aulas de piano!

“Se fui capaz de ver mais longe, é por que me apoiei em ombros de gigantes.”

Isaac Newton

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro das agências
CNPq e CAPES.

Lista de Figuras

- 1.1 Percolação Dirigida. Sítios ativos (em vermelho) ativam seus primeiros vizinhos na direção em que t aumenta com probabilidade p 6
- 1.2 *Representação do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, onde as reações só ocorrem entre espécies já adsorvidas no catalisador.* 11
- 1.3 *Diagrama de coberturas do modelo ZGB. Estão representadas a cobertura por O (linha sólida), por CO (linha tracejada) e a produção de CO₂ (linha pontilhada). O sistema é reativo para $p_1 < p_{CO} < p_2$. Fora deste intervalo o sistema é inativo.* 13
- 2.1 *Cálculo da variação de energia. Consideramos uma configuração inicial, onde somamos as energias de interação dos monômeros com a superfície, e a configuração final, onde inclui-se a soma das interações entre os monômeros. Na situação aqui considerada $\Delta E = -7\varepsilon - (-3\varepsilon) = -4\varepsilon$.* 19
- 2.2 *Configurações para três temperaturas. Monômeros do tipo B estão em verde e do tipo A em preto. Estas são configurações típicas, obtidas a partir uma única amostra onde $y_A = 0.5$, na região inativa do diagrama de fases.* 20

2.3	<i>Diagrama de cobertura para o caso unidimensional na aproximação de sítios. À esquerda o resultado para $T = 0.5$ e à direita para $T = 1.3$. Com o aumento da temperatura, observamos que o valor crítico de y_A aumenta, e também passamos a ter uma maior concentração de monômeros do tipo A na rede quando ocorre a transição de fase para o estado absorvente.</i>	25
2.4	<i>Diagramas de coberturas para o caso unidimensional com $T = 1.3$ (figura à direita), e para o caso bidimensional com $T = 2.0$ (figura à esquerda) na aproximação de pares.</i>	30
2.5	<i>Diagramas de fases nas aproximações de sítios e de pares. Na parte superior mostramos o diagrama para o caso bidimensional, e na inferior para o caso unidimensional. Em ambas as figuras círculos representam cálculos na aproximação de sítios e triângulos na aproximação de pares. Os diagramas apresentam linhas contínuas separando as fases ativa e absorvente. A partir de um determinado valor de temperatura o sistema não pode mais ser encontrado numa fase ativa, independentemente do valor de y_A.</i>	31
2.6	<i>Diagrama de coberturas para o caso bidimensional na aproximação de sítios com $T = 5.0$. Para qualquer valor de y_A a rede permanece completamente coberta com diferentes concentrações de monômeros dos tipos A e B.</i>	32
3.1	<i>Estrutura do algoritmo utilizado para o cálculo das propriedades estáticas do modelo.</i>	35
3.2	<i>p_v contra t no caso unidimensional para $T = 0.5$. Na figura da esquerda $y_A = 0.6438$, acima do ponto crítico. Após atingir o estado estacionário, o sistema ali permanece por um longo período (região delimitada pelo retângulo pontilhado.). Já na figura da direita $y_A = 0.6434$, abaixo do ponto crítico. Neste caso o sistema não evolui para um estado estacionário ativo, atingindo rapidamente o estado absorvente.</i>	37

3.3	<i>Parâmetro de ordem p_v em função de y_A no caso unidimensional. Resultados de campo médio e de simulações para quatro tamanhos de rede. Na figura superior $T = 0.5$ e na inferior $T = 1.3$. É marcante a diferença entre os resultados de campo médio e das simulações com o aumento de temperatura.</i>	38
3.4	<i>Parâmetro de ordem p_v em função de y_A no caso bidimensional. Resultados de campo médio e de simulações para quatro tamanhos de rede. Na figura superior $T = 1.0$ e na inferior $T = 3.0$. Também neste caso observa-se uma notável diferença entre os resultados de campo médio e das simulações com o aumento de temperatura.</i>	39
3.5	<i>Diagrama de fases do modelo no plano y_A contra T. A imagem superior representa o caso unidimensional e a inferior o caso bidimensional. Em ambos os casos, quadrados representam as simulações, triângulos invertidos a aproximação de pares e círculos a aproximação de sítios. Cada linha crítica separa a fase ativa da fase absorvente.</i>	41
3.6	<i>Cobertura das espécies A, B e de sítios vazios contra y_A. Na parte superior está representado o resultado unidimensional para $T = 1.35$, e na inferior o resultado em duas dimensões para $T = 3.3$. Como nos dois casos $T > T_L$, não há transição de fase para nenhum valor de y_A.</i>	42
3.7	<i>Comportamento de p_v versus o tamanho linear do sistema L para os valores de y_A indicados na figura. Neste caso $T = 0.5$ e a reta (triângulos) indica o ponto crítico. A inclinação da reta fornece a razão $\beta/\nu_{\perp} = 0.25689(6)$.</i>	45
3.8	<i>Comportamento de p_v versus o tamanho linear do sistema L para os valores de y_A indicados na figura. Neste caso $T = 1.3$ e a reta (estrelas) indica o ponto crítico. A inclinação da reta fornece a razão $\beta/\nu_{\perp} = 0.24886(6)$.</i>	45
3.9	<i>Comportamento de p_v versus o tamanho linear do sistema L na rede quadrada. Aqui $T = 1.0$ e a reta (triângulos) indica o ponto crítico. A inclinação da reta fornece a razão $\beta/\nu_{\perp} = 0.81(1)$.</i>	46

3.10	<i>Comportamento de p_v versus o tamanho linear do sistema L na rede quadrada. Aqui $T = 2.0$ e a reta (triângulos) indica o ponto crítico. A inclinação da reta fornece a razão $\beta/\nu_\perp = 0.789(7)$.</i>	46
3.11	<i>Colapso dos dados para o parâmetro de ordem p_v para diferentes tamanhos de rede L no caso unidimensional. Acima temos $T = 0.5$ e abaixo $T = 1.3$. Os gráficos estão em escala log-log. As inclinações das linhas sólidas, que representam o comportamento assintótico de $p_v L^{\beta/\nu_\perp}$, valem $\beta = 0.277$ e $\beta = 0.275$ para as temperaturas $T = 0.5$ e $T = 1.3$, respectivamente.</i>	48
3.12	<i>Colapso dos dados para o parâmetro de ordem p_v para diferentes tamanhos de rede L no caso bidimensional. Acima temos $T = 1.0$ e abaixo $T = 3.0$. Os gráficos estão em escala log-log. As inclinações das linhas sólidas, que representam o comportamento assintótico de $p_v L^{\beta/\nu_\perp}$, fornecem $\beta = 0.57(2)$ e $\beta = 0.56(2)$ para as temperaturas $T = 1.0$ e $T = 3.0$, respectivamente.</i>	49
3.13	<i>Razão R_1 contra y_A em uma dimensão. À esquerda temos $T = 0.5$ e à direita $T = 0.9$. Redes de tamanho $L = 256, 512, 1024, 2048, 4096$ em ordem de inclinação crescente.</i>	53
3.14	<i>Razões R_2 e R_5 contra y_A para $T = 1.3$. Redes de tamanho $L = 512, 1024, 2048, 4096$ em ordem de inclinação crescente.</i>	54
3.15	<i>Razões entre momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico. Na figura superior $T = 0.5$ e na inferior $T = 0.9$.</i>	55
4.1	<i>Gráfico de τ contra o tamanho de rede L para alguns valores de y_A no caso unidimensional. Na parte superior temos $T = 0.5$ enquanto que na inferior $T = 0.9$.</i>	60
4.2	<i>Gráfico de τ contra o tamanho de rede L para alguns valores de y_A no caso bidimensional. Na parte superior temos $T = 1.0$ e na inferior $T = 2.0$.</i>	61

4.3	$P_s(t)$, $R^2(t)$ e $N_v(t)$ contra t em escala log-log no caso unidimensional e $T = 0.5$. As curvas estão associadas, de baixo para cima, aos valores $y_A = 0.6435$, $y_A = 0.6436$ e $y_A = 0.6437$. A linha central localiza o ponto crítico.	67
4.4	$P_s(t)$, $R^2(t)$ e $N_v(t)$ contra t em escala log-log no caso unidimensional e $T = 0.9$. As curvas estão associadas, de baixo para cima, aos valores $y_A = 0.69$, $y_A = 0.69205$ e $y_A = 0.693$. A linha central localiza o ponto crítico.	68
4.5	$P_s(t)$, $R^2(t)$ e $N_v(t)$ contra t em escala log-log para o caso bidimensional com $T = 1.0$. As curvas estão associadas, de baixo para cima, aos valores $y_A = 0.528$, $y_A = 0.5283$ e $y_A = 0.5285$. A linha central localiza o ponto crítico.	69
4.6	$P_s(t)$, $R^2(t)$ e $N_v(t)$ contra t em escala log-log para o caso bidimensional com $T = 3.2$. As curvas estão associadas, de baixo para cima aos valores $y_A = 0.898$, $y_A = 0.9$ e $y_A = 0.908$. A linha central localiza o ponto crítico.	70
4.7	Inclinações locais $\delta(t)$, $\zeta(t)$ e $\eta(t)$ para $T = 0.5$ no caso unidimensional. A linha central indica o ponto crítico.	72
4.8	Inclinações locais $\delta(t)$, $\zeta(t)$ e $\eta(t)$ para $T = 1.0$ no caso bidimensional. A linha central indica o ponto crítico.	73
4.9	$P_s(t)$, $N_v(t)$ e $R^2(t)$ contra t no caso unidimensional e $T = 0.9$ com uma condição inicial aleatória. Os expoentes obtidos diferem significativamente daqueles da classe de universalidade da PD.	77
4.10	$P_s(t)$, $N_v(t)$ e $R^2(t)$ contra t no caso unidimensional e $T = 0.9$ com uma condição inicial em que a rede tem apenas monômeros do tipo B. Os expoentes obtidos diferem daqueles da classe de universalidade da PD.	78
A.1	Rede linear mostrando o par central de referência $j - k$ e seus vizinhos.	86
A.2	O par central de referência $j - k$ e todos os seus vizinhos relevantes para o cálculo das taxas de transições.	89

Lista de Tabelas

1.1	Expoentes críticos estáticos e dinâmicos da classe de universalidade da percolação dirigida.	9
2.1	<i>Transições entre configurações de pares primeiros vizinhos que podem ocorrer no sistema.</i>	27
3.1	<i>Valores críticos do parâmetro de controle y_A e das razões β/ν_\perp para diversas temperaturas em uma e duas dimensões.</i>	47
3.2	Expoentes críticos β e ν_\perp para diversas temperaturas em uma e duas dimensões.	50
3.3	<i>Razões entre momentos do parâmetro de ordem para várias temperaturas. Os valores são obtidos a partir de uma extrapolação linear para as três redes de maior tamanho. Na última linha estão os valores encontrados para o processo de contato (CP)</i>	54
4.1	<i>Expoente crítico dinâmico z para várias temperaturas em uma e duas dimensões. Os valores obtidos estão de acordo com os da classe de universalidade da percolação dirigida.</i>	62
4.2	<i>Expoentes críticos dinâmicos em uma e duas dimensões para diversos valores de T. Os valores obtidos estão de acordo com os da classe de universalidade da PD.</i>	71

Resumo

Estudamos neste trabalho um modelo de reações competitivas entre monômeros A e B em uma e duas dimensões. Assumimos que um monômero A pode reagir com um monômero primeiro vizinho A ou B , mas reações entre monômeros da espécie B são proibidas. Incluímos em nosso modelo interações laterais entre monômeros e também efeitos de temperatura do catalisador. O modelo é estudado no limite controlado pela adsorção, onde a taxa de reação é infinitamente maior do que a taxa de adsorção dos monômeros. Empregamos métodos de campo médio nas aproximações de sítios e de pares, além de simulações de Monte Carlo estáticas e dinâmicas. Determinamos o diagrama de fases no plano y_A contra temperatura, onde y_A é a probabilidade de que um monômero A chegue à superfície. O diagrama de fases apresenta regiões ativas e inativas separadas por uma linha de transição de fases contínua. Para cada valor de temperatura temos uma nova configuração do estado absorvente, caracterizada por diferentes concentrações dos monômeros A e B .

Apesar do estado absorvente depender da temperatura, mostramos que os expoentes críticos estáticos e dinâmicos, assim como algumas razões entre momentos do parâmetro de ordem, colocam este modelo na classe de universalidade da percolação dirigida. Também estudamos a sensibilidade dos expoentes críti-

cos dinâmicos com relação à condição inicial. A esse respeito concluimos que os expoentes dependem da concentração inicial dos monômeros A e B .

Abstract

We study in this work a competitive reactive model between two monomers A and B on linear and square lattices. We assume that monomer A can react with a nearest neighbor monomer A or B , but reactions between monomers of species B are prohibited. We include in our model lateral interactions between monomers as well as effects of the temperature of the catalyst. The model is considered in the adsorption controlled limit, where the reaction rate is infinitely larger than the adsorption rate of monomers. We employed site and pair mean-field approximations as well as static and dynamic Monte Carlo simulations. We determined the phase diagram of the model in the plane y_A versus temperature, where y_A is the probability that a monomer of type A arrives at the surface. The phase diagram shows regions of active and absorbing states separated by a line of continuous phase transitions. For each value of temperature we have a new configuration of the absorbing state, characterized by different concentrations of monomers A and B .

Despite the absorbing state of the model to be strongly dependent on temperature, we show that the static and dynamic critical exponents as well as some ratios between moments of the order parameter put the model in the same universality class of the directed percolation. We also studied the sensitivity of the

dynamic critical exponents to the initial condition. In this respect we found that the exponents depend on the initial concentration of monomers A and B .

Capítulo 1

Introdução

1.1 Transições de fases, equilíbrio e não-equilíbrio

É fascinante observar as diferentes formas que a matéria à nossa volta pode assumir. Desde muito cedo percebemos que apesar de suas evidentes diferenças, água e gelo são formados da mesma substância. Também nos é marcante o fato de que um ímã perca sua magnetização quando aquecido. Tanto a água quanto um ímã passam a apresentar um comportamento diferente quando atingem um determinado valor de temperatura, situação na qual dizemos ocorrer uma transição de fase. Para descrever a transição precisamos identificar o parâmetro de controle, que nos dois casos citados é a temperatura, e também o parâmetro de ordem, que para um fluido é a diferença de densidade entre as duas fases, e para sistemas magnéticos é a magnetização. Além dos casos citados, transições de fases também são observadas em uma variedade de sistemas, como por exemplo, a transição ordem-desordem em materiais cristalinos, a transição para uma fase su-

percondutora em determinados metais e cerâmicas, e a transição isotrópico-nemático em cristais líquidos [1].

No contexto da termodinâmica podemos classificar os diferentes sistemas físicos como sendo de equilíbrio e de não-equilíbrio. No equilíbrio termodinâmico os parâmetros macroscópicos do sistema, como por exemplo, temperatura e pressão, não variam com o tempo na ausência de fluxos de energia e matéria através do mesmo. O formalismo teórico para descrever a matéria nestas circunstâncias foi sistematizado por Josiah Willard Gibbs em seu *Elementary Principles of Statistical Mechanics* [2]. Gibbs é considerado o fundador da mecânica estatística moderna, embora conceitos estatísticos já tivessem sido aplicados à física antes dele [3]. Nesse trabalho, mediante o emprego dos conceitos de espaço de fase e de ensembles estatísticos, fundamenta a termodinâmica a partir de uma análise mecânico-estatística dos constituintes de um dado sistema. Com isso, as propriedades macroscópicas do sistema derivam das leis que descrevem a dinâmica de seus constituintes microscópicos, bastando para isso conhecermos a forma da distribuição de probabilidades dos estados em que o sistema pode ser encontrado. No equilíbrio termodinâmico esta distribuição é a distribuição canônica de probabilidades de Gibbs

$$P_{eq.}(j) = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{Z}, \quad (1.1)$$

onde E_j é a energia do sistema no estado j , T é a temperatura, k_B é a constante de Boltzmann e Z é o fator conhecido como função de partição, obtido da condição de normalização $\sum P_{eq.}(j) = 1$,

$$Z = \sum_j e^{-E_j/k_B T}. \quad (1.2)$$

Tomando-se derivadas apropriadas da função de partição podemos calcular as grandezas termodinâmicas do sistema, como por exemplo, a sua energia média ou a sua entropia. Mesmo con-

hecendo a forma da distribuição de probabilidades, em muitos casos não é fácil realizar a soma sobre estados na eq. (1.2), devido ao grande número de graus de liberdade que o sistema pode apresentar. Modelos de relativa simplicidade, como o modelo de Ising em duas dimensões na presença de um campo magnético externo, não possuem ainda uma solução exata.

No entanto, na natureza, equilíbrio termodinâmico está mais para exceção do que para a regra. Em geral, os sistemas não estão isolados do meio externo, podendo assim trocar energia e matéria com sua vizinhança. Ao contrário do que ocorre para os casos em equilíbrio, não temos um formalismo matemático geral que possa descrever os estados macroscópicos de sistemas fora do equilíbrio. Ao estudar um determinado sistema não conhecemos de antemão a forma da distribuição de probabilidade dos estados $P(j)$. Em muitos casos esta distribuição depende do tempo, e mesmo quando se pode definir uma distribuição para o estado estacionário esta não tem necessariamente a forma da eq. (1.1). Embora não conheçamos de antemão esta distribuição, podemos realizar uma descrição em termos da equação mestra [4],

$$\frac{\partial}{\partial t}P(j, t) = \sum_{j'} \{W[j' \rightarrow j]P(j', t) - W[j \rightarrow j']P(j, t)\}, \quad (1.3)$$

onde $W[j' \rightarrow j]$ é a probabilidade por unidade de tempo (taxa) para ir da configuração j' para j , e $P(j', t)$ a probabilidade de se estar na configuração j' no tempo t . Os termos no lado direito da eq. (1.3) são correntes de probabilidades que indicam como se processam as transições entre as configurações do sistema e, conseqüentemente, como $P(j, t)$ evolui no tempo. Se tomarmos o limite $t \rightarrow \infty$ na eq. (1.3) obtemos uma relação entre as taxas de transição e a distribuição estacionária de probabilidade $P(j, t)$, ou seja,

$$W[j' \rightarrow j]P_{eq.}(j') = W[j \rightarrow j']P_{eq.}(j), \quad (1.4)$$

que é a condição de balanço detalhado, cuja validade é observada nos sistemas em equilíbrio. Como veremos, modelos de não-equilíbrio, inclusive aquele que desenvolvemos nesta Tese, violam a condição expressa pela eq. (1.4). Os regimes de equilíbrio e de não-equilíbrio se assemelham quando o assunto é o estudo de transições de fases. Conceitos como o de parâmetro de ordem, expoentes críticos e universalidade, originalmente propostos no contexto das transições de fases em sistemas no equilíbrio, são também utilizados no estudo das transições fora do equilíbrio. Particularmente interessantes são os sistemas que apresentam transições entre estados ativos, onde grandes flutuações no parâmetro de ordem estão presentes, e estados absorventes ou inativos, estados a partir dos quais o sistema não mais consegue transitar dele para qualquer outro estado. Como exemplos de situações em que encontramos este tipo de transição podemos citar o modelo do processo de contato [5], modelos para o tráfego urbano [6] e também modelos para reações catalíticas [7], aos quais daremos maior atenção nessa Tese. Se para os sistemas magnéticos em equilíbrio a classe de universalidade mais relevante é a do modelo de Ising, no caso das transições para estados absorventes este papel é desempenhado pela classe de universalidade da percolação dirigida [8]. A seguir destacamos alguns aspectos da formulação do problema da percolação dirigida e de seu comportamento crítico.

1.2 Percolação dirigida

O problema conhecido como percolação dirigida (PD), inicialmente proposto por Broadbent e Hammersley [9], é utilizado na descrição de problemas em que se tenha interesse na transmissão

de uma propriedade ou informação entre os constituintes de uma rede ou comunidade. Neste contexto, encontram-se, por exemplo, os modelos para simular a propagação de epidemias [10], a evolução de sistemas biológicos [11] e incêndios florestais [12, 13]. O que caracteriza estes modelos é a presença de uma competição entre dois processos. Nos modelos para propagação de incêndios considerados em [12] e [13] por exemplo, esta competição ocorre entre uma possível propagação do incêndio entre as "árvores" e sua eventual extinção, levando o sistema a entrar em um estado absorvente, quando não há mais nenhum foco de incêndio. No caso da percolação dirigida consideramos uma rede cujos sítios podem ou não estar conectados. A partir de uma configuração inicial, para a qual consideramos o instante $t = 0$, novas configurações são geradas de acordo com a probabilidade p de conexão entre sítios. Além disso, diferentemente da percolação isotrópica [14], a evolução temporal subsequente privilegia uma determinada direção espacial. É devido a essa direção preferencial que podemos indexar cada nova configuração a uma atualização do tempo e interpretar o modelo da PD como um processo dinâmico do tipo reação-difusão [8]. Um sítio está ativo (A) se estiver conectado a pelo menos um outro sítio, caso contrário estará inativo (I), como está esquematizado na figura (1.1) para o caso de uma condição inicial com um único sítio ativo.

Um sítio que esteja ativo em um tempo arbitrário t pode, em $t+1$, ser extinto ou dar origem a um ou dois novos sítios ativos. Se dois sítios ativos derem origem a outro sítio ativo na mesma posição conta-se a criação de apenas um novo sítio ativo. Dessa forma, a evolução do número de sítios ativos em cada nova configuração ocorre segundo os seguintes processos:

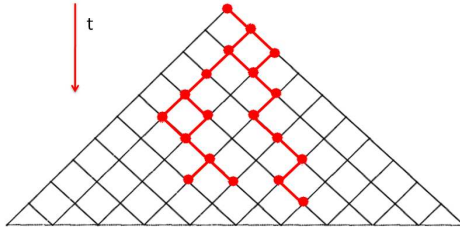


Figura 1.1: Percolação Dirigida. Sítios ativos (em vermelho) ativam seus primeiros vizinhos na direção em que t aumenta com probabilidade p .

1. $A \rightarrow I$ Extinção,
2. $A \rightarrow A$ Auto-difusão,
3. $A \rightarrow 2A$ Duplicação,
4. $2A \rightarrow A$ União.

Com estas regras fica claro que uma configuração sem sítios ativos representa uma fase absorvente, já que aqueles não são criados espontaneamente. Por outro lado, se os sítios ativos formarem um aglomerado que atravessasse toda a rede diz-se que o sistema percolou, caracterizando outra fase. A formação destes aglomerados pode ser descrita de duas maneiras distintas. Na primeira, procuramos pela probabilidade de que um determinado sítio esteja ativo em um tempo t tendo este sido originado a partir de uma condição inicial com todos os sítios ativos. Seria como se invertessemos a figura (1.1) e em $t = 0$ considerássemos todos os sítios como estando ativos. No estado estacionário esta probabilidade é a densidade de sítios ativos $\rho(p)$. Próximo ao ponto de transição, onde p assume seu valor crítico p_c , esta densidade obedece [15]

$$\rho_{estat.}(p) \sim (p - p_c)^\beta, \quad (1.5)$$

válida para $p > p_c$, pois se $p \leq p_c$ temos $\rho_{estac.} = 0$. β é o expoente crítico associado ao parâmetro de ordem $\rho_{estac.}$. Um outro modo de descrevermos este processo é em termos da probabilidade de percolação $P_{perc.}(p)$, definida como a probabilidade de que um dado sítio pertença ao aglomerado que percola a rede. Neste caso, partimos de um único sítio ativo como condição inicial e queremos saber qual a probabilidade de sobrevivência $P_s(t)$ de encontrarmos pelo menos um sítio ativo em um dado instante no futuro. A probabilidade de percolação é associada ao expoente β' segundo

$$P_{perc.}(p) \sim (p - p_c)^{\beta'}, \quad (1.6)$$

que, para $t \rightarrow \infty$, é identificada com a probabilidade de sobrevivência

$$P_{perc.} = \lim_{t \rightarrow \infty} P_s(t). \quad (1.7)$$

Esta realização da PD é a formulação que descrevemos anteriormente com a direção do tempo invertida, pois aqui partimos de um único sítio ativo e queremos saber se este gerará um aglomerado que percole a rede, enquanto na outra partimos de uma rede completamente ativa e procuramos saber a probabilidade de que um único sítio ainda esteja ativo no instante t . A formação dos aglomerados é estatisticamente equivalente em ambas as realizações da PD, de modo que este modelo apresenta simetria de inversão temporal. Isto implica que a probabilidade de sobrevivência $P_s(t)$ seja igual à densidade de sítios ativos $\rho(t)$. Da equação (1.7) vemos que no estado estacionário $P_{perc.} = \rho_{estat.}$ e conseqüentemente $\beta = \beta'$ [16]. O comportamento crítico da PD fica caracterizado pelo expoente β em conjunto com os expoentes ν_{\perp} e ν_{\parallel} associados ao comprimento de correlação ξ_{\perp} e ao tempo de correlação ξ_{\parallel} , respectivamente. Nas proximidades do ponto crítico temos

$$\xi_{\perp} \sim (p - p_c)^{-\nu_{\perp}}, \quad \xi_{\parallel} \sim (p - p_c)^{-\nu_{\parallel}}, \quad (1.8)$$

relacionados por $\xi_{\parallel} \sim \xi_{\perp}^z$, onde $z = \nu_{\parallel}/\nu_{\perp}$ é o expoente dinâmico. Apesar de no caso da PD termos como consequência da reversibilidade temporal a igualdade entre β e β' , transições de fase para estados absorventes são em geral caracterizadas pelos expoentes β , β' , ν_{\perp} e ν_{\parallel} , com $\beta \neq \beta'$, como ocorre no modelo de Manna [17] por exemplo. Ao estudar um sistema que apresente uma transição de fase contínua entre estados ativos e absorventes, se obtivermos para o conjunto de expoentes aqui descritos os mesmos valores encontrados no caso da PD, então esta transição estará na classe de universalidade da percolação dirigida. Podemos ainda definir expoentes críticos relacionados a grandezas dinâmicas como o número médio de sítios ativos

$$\langle N(t) \rangle \sim t^n,$$

a probabilidade de sobrevivência

$$P_s(t) \sim t^{-\delta},$$

e o espalhamento médio a partir da origem

$$R^2(t) \sim t^{\zeta}.$$

Maiores detalhes acerca dos métodos de cálculo destes expoentes serão apresentados quando determinarmos as propriedades dinâmicas do modelo para reações catalíticas competitivas estudado nesta Tese. A tabela (1.1) mostra os valores obtidos para o modelo da PD mediante o uso de diferentes técnicas.

A classe de universalidade da PD tem se mostrado bastante robusta, englobando um grande número de modelos, como o autômato celular de Domany-Kinzel [21], o processo de contato [5], o processo de contato de pares [22], o processo de transferência limitado [23] ou ainda modelos que descrevem processos de

Expoente	$d = 1$ [18]	$d = 2$ [18, 19]
$\beta = \beta'$	0.276486(8)	0.5834 ± 0.003
ν_{\perp}	1.096854(4)	0.7333 ± 0.0075
ν_{\parallel}	1.733847(6)	1.2950 ± 0.006
z	1.580745(10)	1.7660 ± 0.0016
δ	0.159464(6)	0.4505 ± 0.001
η	0.313686(8)	0.2295 ± 0.001
ζ	1.2598	1.1325

Tabela 1.1: Expoentes críticos estáticos e dinâmicos da classe de universalidade da percolação dirigida.

separação entre fases [24]. Em uma tentativa de descrever propriedades que deveriam ser satisfeitas para que um determinado modelo pertencesse à classe de universalidade da PD, Janssen e Grassberger propuseram o que ficou conhecido como conjectura PD [25]. Segundo esta conjectura um modelo pertence à classe de universalidade da PD se

1. apresenta uma transição contínua entre uma fase ativa e um único estado absorvente,
2. a transição é caracterizada por um parâmetro de ordem escalar e positivo,
3. as regras de interação são de curto alcance,
4. o sistema não apresenta simetrias adicionais, leis de conservação, ou presença de impurezas aleatórias.

Note que estas propriedades são suficientes, porém não necessárias, visto que há modelos que violam uma das quatro condições e ainda assim apresentam comportamento crítico na classe da PD. O já citado processo de contato de pares viola a proposição (1) na medida em que apresenta diversos estados absorventes. De

fato, a solução de alguns modelos tem mostrado que a classe da PD possui abrangência maior do que inicialmente a conjectura PD fez supor. Assim, a proposição e solução de modelos que de alguma forma ampliem nosso entendimento acerca dos conceitos relacionados às transições de fases de não-equilíbrio são de grande importância.

Há muito tenta-se observar um comportamento crítico semelhante ao da PD experimentalmente [8]. Grande parte da dificuldade em se realizar este feito reside no fato de que um estado absorvente puro não seja de fácil obtenção. Entretanto, Kazumasa e colaboradores [26, 27], obtiveram recentemente a primeira evidência experimental do comportamento crítico da PD. Analisando-se a transição entre duas fases turbulentas de um cristal líquido nemático, foram obtidos diversos expoentes críticos e funções de escala em concordância com as previsões teóricas. Outro sistema onde espera-se observar experimentalmente um comportamento crítico semelhante ao da PD é o de reações catalíticas em superfícies. Modelos para simular este processo vêm recebendo grande atenção no contexto das transições de fases irreversíveis, aos quais daremos maior destaque na seção seguinte, visto que o modelo que propomos nesta Tese insere-se nesse cenário.

1.3 Modelos de reações catalíticas

Processos de reações catalíticas em superfícies, na química conhecidos como catálise heterogênea ¹, possuem diversas apli-

¹Neste processo o catalisador e os reagentes encontram-se em fases diferentes, o catalisador na fase sólida e reagentes na fase gasosa por exemplo. Quando catalisador e reagentes encontram-se na mesma fase dá-se a esse processo o nome de catálise homogênea [29].

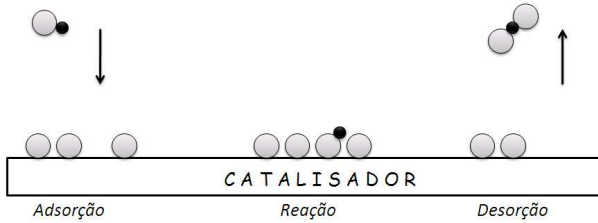
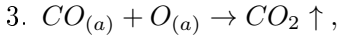


Figura 1.2: *Representação do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, onde as reações só ocorrem entre espécies já adsorvidas no catalisador.*

cações de interesse prático [28]. Uma aplicação de grande importância encontra-se na indústria automotiva, na construção dos chamados catalisadores automotivos, que em um de seus estágios tem como finalidade a oxidação do monóxido de carbono (CO) de modo a produzir dióxido de carbono (CO_2). Vários modelos têm sido propostos com o intuito de modelar a dinâmica por trás destes processos. O nosso objetivo em estudar esse problema, visa a compreensão dos mecanismos que levam o sistema a exibir um comportamento crítico a partir de regras bastante simples de interação entre os reagentes, pois o processo real é muito mais complexo. Os modelos dos quais nos ocuparemos evoluem segundo o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [29], no qual se faz necessária a adsorção das espécies na rede para que as reações possam ocorrer, como está esquematizado na figura (1.2).

Em 1986, Ziff, Gulari e Barshad propuseram um modelo [7] simplificado para descrever o processo de oxidação do monóxido de carbono em uma superfície catalítica. A dinâmica do modelo ocorre de acordo com os seguintes processos:

1. $CO + v \rightarrow CO_{(a)}$,
2. $O_{2(g)} + 2v \rightarrow 2O_{(a)}$,



onde (*g*) e (*a*) indicam moléculas nos estados gasoso e adsorvido, respectivamente. Sítios vazios são representados por *v*. O processo (1) representa a adsorção de uma molécula de *CO* em um sítio vazio da rede, que ali permanece enquanto pelo menos um átomo de oxigênio *O* não for adsorvido em um sítio que seja seu vizinho mais próximo. O processo (2) descreve a adsorção de moléculas de oxigênio, *O*₂, que ao contrário de *CO*, necessita de dois sítios primeiros vizinhos vazios para ocorrer. Assim que é adsorvida, a molécula de *O*₂ dissocia-se em dois átomos de oxigênio. O terceiro processo representa propriamente a reação entre *CO* e *O* produzindo *CO*₂ que deixa a rede imediatamente, regenerando a superfície catalítica. O parâmetro de ordem é a concentração de sítios vazios, e o de controle é a pressão parcial de *CO*, *p*_{*CO*}, na fase gasosa. Este parâmetro é proporcional à probabilidade de que a próxima molécula a atingir o catalisador, na unidade de tempo, seja uma molécula de *CO*, de modo que a pressão parcial de *O*₂ na mistura é *p*_{*O*₂} = 1 - *p*_{*CO*}. No caso da adsorção de uma molécula de *CO*, havendo a presença de pelo menos um átomo de *O* como seu primeiro vizinho, a reação ocorre. No caso da molécula adsorvida ser *O*₂ e, caso haja pelo menos uma molécula *CO* vizinha de um dos dois oxigênios dissociados, teremos também uma reação. Estas reações ocorrem de forma instantânea, caracterizando o regime conhecido como limite controlado pela adsorção. Dependendo dos valores de *p*_{*CO*}, o sistema pode ser encontrado em uma fase ativa, onde há sítios vazios disponíveis para novas adsorções, ou em uma absorvente, com a superfície completamente coberta por *CO* ou *O*. A figura (1.3) mostra o diagrama de coberturas desse modelo.

O sistema apresenta estados estacionários ativos se $p_1 < p_{CO} <$

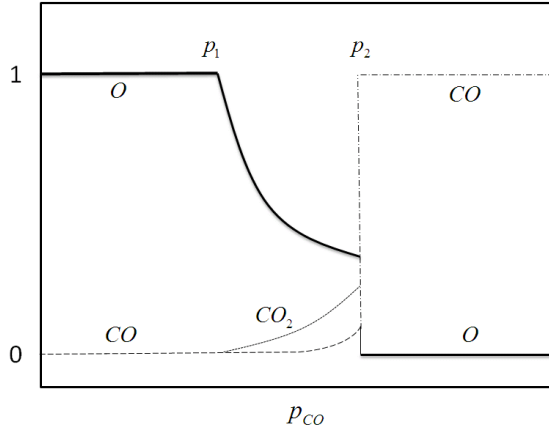


Figura 1.3: *Diagrama de coberturas do modelo ZGB. Estão representadas a cobertura por O (linha sólida), por CO (linha tracejada) e a produção de CO₂ (linha pontilhada). O sistema é reativo para $p_1 < p_{CO} < p_2$. Fora deste intervalo o sistema é inativo.*

p_2 . Para $p_{CO} < p_1$, o estado estacionário é aquele no qual a rede fica completamente envenenada por O, enquanto que para $p_{CO} > p_2$ temos a predominância de CO. A transição entre as fases ativa e envenenada por CO é descontínua, ao passo que a transição em p_1 é contínua, e a análise de seu comportamento crítico a coloca na classe de universalidade da percolação dirigida [30]. Desde o aparecimento do modelo ZGB vários outros modelos de reações catalíticas surgiram na literatura [31, 32, 33, 34]. O modelo mais simples de reação catalítica em superfície descreve a interação entre dois monômeros, $A+B \rightarrow AB$ [36, 35], onde A e B são monômeros que chegam à superfície com probabilidades y_A e $y_B = 1 - y_A$, respectivamente. Outro modelo de interesse descreve a chamada reação auto-catalítica, $A+A \rightarrow A_2$ [37] que, a exemplo do modelo de reação entre dois monômeros diferentes, apresenta transição entre uma fase ativa e outra absorvente. Também já foram estudados modelos com reações competitivas, como por ex-

emplo, as reações monômero-monômero e auto-catalítica [38, 39]. Esse modelo de reações competitivas entre monômeros foi investigado através de aproximações de campo médio e simulações de Monte Carlo no limite controlado pela adsorção. Embora duas espécies diferentes de monômeros foram consideradas nesses estudos, o estado absorvente é único, sendo caracterizado por uma rede completamente coberta por apenas um desses monômeros.

Com o intuito de estudar transições de fases entre estados ativos e um estado absorvente com múltiplas configurações, consideramos nesta Tese o modelo proposto na referência [38] onde levamos em conta interações laterais entre as espécies adsorvidas [40, 41, 42] bem como efeitos de temperatura [43]. Por meio de simulações de Monte Carlo e de métodos de campo médio, nas aproximações de sítios e de pares, determinamos o diagrama de fases do modelo no plano temperatura contra pressão parcial dos monômeros A na fase gasosa. Dependendo destes dois parâmetros o estado absorvente que pode emergir é uma rede completamente coberta com diferentes concentrações dos monômeros A e B . Para cada valor de temperatura teremos uma configuração diferente do estado absorvente. Mostraremos que o comportamento crítico deste modelo não é alterado pela presença de múltiplas configurações do estado absorvente. Para este fim realizamos o cálculo dos expoentes críticos estáticos e dinâmicos para uma e duas dimensões espaciais para diferentes valores de temperatura. Complementamos esta análise calculando também algumas razões entre os momentos do parâmetro de ordem bem como seus cumulantes. Como veremos, estas grandezas são invariantes no ponto crítico, sendo úteis na localização dos valores críticos do parâmetro de ordem.

O restante deste trabalho está organizado da seguinte forma: No capítulo 2 apresentamos a abordagem via campo médio nas

aproximações de sítios e de pares para as duas dimensões consideradas. No capítulo 3 encontram-se os resultados para as simulações de Monte Carlo de grandezas estáticas, com os respectivos expoentes críticos e as razões entre os momentos do parâmetro de ordem bem como os seus respectivos cumulantes. No capítulo seguinte, apresentamos o estudo das propriedades dinâmicas do modelo por meio de uma análise epidêmica, onde também estudamos a sensibilidade dos expoentes críticos com relação às diferentes condições iniciais. Por fim, apresentamos nossas conclusões, discussões e perspectivas para futuros trabalhos.

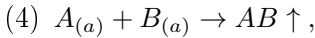
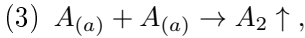
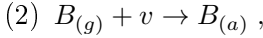
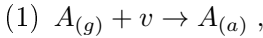
Capítulo 2

Efeitos térmicos em um modelo de reações competitivas

2.1 Descrição do modelo estudado

Estudamos em uma e duas dimensões um modelo de reações competitivas entre monômeros que consiste nas reações monômero-monômero $A + B \rightarrow AB$ e auto-catalítica $A + A \rightarrow A_2$. Os monômeros A e B chegam à superfície do catalisador, representado por uma rede, que está em contato com um reservatório infinito de monômeros, com probabilidades y_A e y_B respectivamente, onde $y_A + y_B = 1$. Estas probabilidades estão relacionadas à pressão parcial dos gases no reservatório, e y_A é o parâmetro de controle. Cada monômero pode ocupar um único sítio vazio da rede e as reações ocorrem apenas entre monômeros que são primeiros vizinhos na rede. Assumimos os seguintes processos

básicos:



onde (g) e (a) descrevem um monômero nas fases gasosa e adsorvida, respectivamente. Os dois primeiros passos estão relacionados à adsorção das espécies no substrato, onde v representa um sítio vazio. Os passos (3) e (4) descrevem as possíveis reações entre monômeros adsorvidos que ocupem sítios primeiros vizinhos. Como definiremos em seguida, a probabilidade de reação entre os monômeros depende da temperatura e da magnitude das interações laterais entre eles. Imediatamente após a reação, os produtos A_2 ou AB deixam o catalisador, e um par de sítios vazios primeiros vizinhos é deixado livre na rede onde novas deposições são possíveis. Não é permitido nenhum processo difusivo na rede.

Além da temperatura do catalisador ser levada em conta, também consideramos interações laterais entre as espécies adsorvidas, bem como entre as espécies adsorvidas e o catalisador. Em primeiro lugar, para que ocorra o processo de adsorção, a existência de sítios vazios na rede não é suficiente. Sempre que tentamos depositar um novo monômero em um sítio vazio da rede, calculamos a variação de energia ΔE que este evento causaria em todo o sistema. Assumimos que haja uma energia atrativa ϵ ($\epsilon < 0$) entre pares de monômeros que são primeiros vizinhos A , ou A e B , bem como entre os monômeros e o catalisador. A energia de interação entre dois monômeros primeiros vizinhos do tipo B é

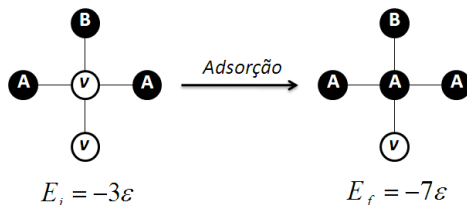


Figura 2.1: *Cálculo da variação de energia.* Consideramos uma configuração inicial, onde somamos as energias de interação dos monômeros com a superfície, e a configuração final, onde incluí-se a soma das interações entre os monômeros. Na situação aqui considerada $\Delta E = -7\varepsilon - (-3\varepsilon) = -4\varepsilon$.

considerada igual a zero. Para qualquer temperatura, a probabilidade de que um monômero B seja adsorvido é um, desde que seus primeiros vizinhos estejam vazios ou ocupados por monômeros do tipo B . Por outro lado, um monômero A sempre é adsorvido se seus sítios primeiros vizinhos estiverem vazios. Efeitos térmicos são levados em conta quando tentamos depositar um dado monômero que pode reagir com um de seus primeiros vizinhos. A probabilidade de que um monômero fique adsorvido na superfície é escolhida de acordo com um fator do tipo do peso de Boltzmann

$$\alpha = \frac{2}{1 + e^{-\Delta E/k_B T}}, \quad (2.1)$$

onde a temperatura T da superfície catalítica é medida em unidades de ε/k_B , e k_B é a constante de Boltzmann. O fator 2 é utilizado para assegurar que as probabilidades estejam no intervalo de 0 a 1. Na figura (2.1) mostramos um exemplo do cálculo da variação de energia para uma dada configuração em duas dimensões.

Tendo calculado a variação de energia podemos então obter a probabilidade de adsorção dada pela equação (2.1) para uma dada temperatura. Devido à escolha das energias de interações

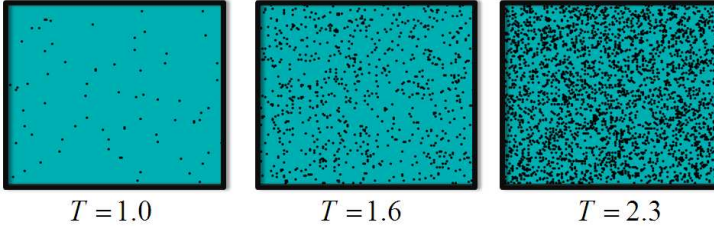


Figura 2.2: *Configurações para três temperaturas. Monômeros do tipo B estão em verde e do tipo A em preto. Estas são configurações típicas, obtidas a partir uma única amostra onde $y_A = 0.5$, na região inativa do diagrama de fases.*

em nosso modelo, sempre temos $\Delta E < 0$, o que implica $\alpha \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$ e $\alpha \rightarrow 1$ em altas temperaturas. Se o monômero não ficar adsorvido no substrato, então ele reagirá com probabilidade $(1 - \alpha)$. Não há desorção espontânea neste modelo. Esta escolha recupera, no limite $T \rightarrow 0$, o modelo considerado por Costa e Figueiredo [38], no qual o estado absorvente é caracterizado por uma rede coberta exclusivamente por monômeros da espécie B . Naquele modelo, não é possível para um monômero do tipo A permanecer adsorvido na presença de outro A ou B . A equação (2.1), para $T \rightarrow 0$, é consistente com um estado absorvente onde se tenha apenas monômeros do tipo B na rede. Entretanto, para $T \neq 0$, é possível encontrar diferentes configurações de estado absorvente, caracterizadas por diferentes concentrações dos monômeros A e B . O parâmetro de ordem é a concentração de sítios vazios. Na figura (2.2) mostramos três diferentes configurações obtidas mediante simulações de Monte Carlo em uma rede quadrada de dimensão linear (lado) $L = 128$.

Para cada temperatura temos configurações diferentes para o estado absorvente, caracterizado pelo valor médio da concentração das espécies adsorvidas A e B . Como pode ser inferido da probabilidade de adsorção (2.1), a probabilidade de reação $(1 - \alpha)$

apresenta uma dependência atípica com a temperatura, pois esta diminui para valores crescentes de T . É plausível esperar que para temperaturas mais elevadas a probabilidade de que sejam superadas as barreiras de energia para que ocorram as reações seja também maior. De fato, esta é a situação mais comum na natureza. No entanto, em algumas situações, observa-se um comportamento do tipo temperatura negativa, ou anti-Arrhenius, na dependência entre T e a taxa de reação de alguns sistemas reativos [44, 45, 46]. Disto fica claro que se tivéssemos invertido os papéis das probabilidades de adsorção e reação obteríamos a dependência usual entre α e T , ou seja, maior probabilidade de reação com o aumento de temperatura. Neste caso recuperaríamos a situação considerada em [38] no limite $T \rightarrow \infty$, e não para $T \rightarrow 0$ como descrevemos anteriormente. Assim, o surgimento de diferentes configurações do estado absorvente ocorre independentemente da interpretação que fazamos de α , bastando que tomemos o limite apropriado para obter uma situação em que a probabilidade de reação seja igual a 1 [38]. Estendendo um pouco mais esta discussão, podemos obter os mesmos resultados se utilizarmos energias de interações repulsivas ($\varepsilon > 0$) e invertermos o sinal no argumento da exponencial em (2.1) [47]. Os resultados aqui apresentados foram obtidos considerando nossa escolha inicial, com energias de interação atrativas, e α expresso como na equação (2.1), representando a probabilidade de adsorção. Nas próximas duas seções apresentamos a análise feita por meio de métodos de campo médio para os casos uni- e bidimensional.

2.2 Métodos de campo médio

O método de campo médio oferece uma descrição macroscópica do sistema, cuja dinâmica é descrita por meio de um conjunto de equações diferenciais para as densidades das espécies na rede. Nessa descrição mais simplificada, correlações espaciais entre as concentrações das espécies adsorvidas não são usualmente consideradas. Devemos considerar todos os eventos que contribuem para o aumento ou diminuição da concentração dos monômeros, de modo que possamos escrever equações de ganho e perda (Equação Mestre) que descrevam a evolução temporal da densidade de cada uma das espécies envolvidas. Apresentamos aqui os resultados obtidos com este método nas aproximações de sítios e de pares.

2.2.1 Aproximação de sítios

Nesta aproximação desconsideramos completamente qualquer tipo de correlação entre sítios vizinhos. Definimos as densidades p_i para cada uma das espécies, isto é, i pode representar os monômeros A , B ou os sítios vazios v . O sistema é translacionalmente invariante e as densidades são normalizadas, $p_A + p_B + p_v = 1$. A evolução temporal de cada uma das densidades é obtida ao considerarmos os eventos que contribuem para o aumento ou diminuição de uma dada espécie na rede. Representamos por T_i a taxa referente a cada um dos cinco processos possíveis em nosso modelo. Temos, então, para cada evento em uma $(1d)$, e duas $(2d)$ dimensões as seguintes possibilidades:

1. $A + v \rightarrow A_{(a)}$: Para este processo ocorrer um monômero da espécie A é escolhido com probabilidade y_A para ser adsorvido. Neste caso é necessário ainda que haja um sítio vazio no substrato, cuja probabilidade é p_v . Com o monômero adsorvido devemos então analisar a vizinhança desse sítio central para calcular

a probabilidade de adsorção α para cada configuração possível. Dessa forma, temos

$$T_{1,(1d)} = y_{APv} \left[p_v^2 + 2p_v(p_A + p_v)\alpha_2 + (p_A + p_v)^2\alpha_3 \right]. \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} T_{1,(2d)} &= y_{APv} \left[p_v^4 + 4(1-p_v)p_v^3\alpha_2 + 6(1-p_v)^2p_v^2\alpha_3 + \right. \\ &\quad \left. + (1-p_v)^4\alpha_5 + 4p_v(1-p_v)^3\alpha_4 \right]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

2. $A + v \rightarrow A_2 + 2v$: Nesta situação é necessário que o monômero seja adsorvido em um sítio cuja vizinhança tenha pelo menos um monômero do tipo A . Este processo depende também do número de monômeros B vizinhos do sítio central, pois A também pode reagir com B . No caso esquematizado na figura (2.1) a reação ocorreria com probabilidade $(1 - \alpha)$, e o dímero A_2 seria formado com probabilidade igual a $2/3$. Temos então

$$T_{2,(1d)} = y_{APv} \left[2p_v p_A (1 - \alpha_2) + (p_A^2 + p_{APB}) (1 - \alpha_3) \right]. \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} T_{2,(2d)} &= y_{APv} \left[4p_{APv}^3(1 - \alpha_2) + 6(p_A^2 p_v^2 + p_{APB} p_v^2) (1 - \alpha_3) + \right. \\ &\quad + 4(p_A^3 p_v + 2p_A^2 p_B p_v + p_{APv} p_B^2) (1 - \alpha_4) + \\ &\quad \left. + (p_A^4 + 3p_A^3 p_B + 3p_A^2 p_B^2 + p_{APB}^3) (1 - \alpha_5) \right]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

3. $A + v \rightarrow AB + 2v$: Este caso é semelhante ao anterior com a diferença de que agora há a necessidade da presença de pelo menos um monômero do tipo B como primeiro vizinho do sítio central. Assim, temos

$$T_{3,(1d)} = y_{APv} \left[2p_B p_v (1 - \alpha_2) + (p_B^2 + p_{APv}) (1 - \alpha_3) \right]. \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned}
T_{3,(2d)} &= y_{APv} \left[4p_B p_v^3 (1 - \alpha_2) + 6 (p_B^2 p_v^2 + p_{APB} p_v^2) (1 - \alpha_3) + \right. \\
&+ 4 (p_B^3 p_v + p_{APB}^2 p_v + 2p_{APB}^2 p_v) (1 - \alpha_4) + \\
&+ \left. (p_B^4 + p_{APB}^3 + 3p_{APB}^2 p_v + 3p_{APB}^3) (1 - \alpha_5) \right]. \quad (2.7)
\end{aligned}$$

4. $B + v \rightarrow B_{(a)}$: Este processo é responsável pelas adsorções de monômeros do tipo B . Assim como no caso (1), a taxa é dada pelo produto entre as probabilidades de que o próximo monômero a ser depositado seja do tipo B , de que tenhamos um sítio vazio disponível na rede, cuja probabilidade é p_v e de que o monômero fique adsorvido, probabilidade α , para cada uma das configurações. Dessa forma, obtemos

$$T_{4,(1d)} = y_{BPv} \left[(p_v + p_B)^2 + 2p_A (p_v + p_B) \alpha_2 + p_A^2 (1 - \alpha_3) \right]. \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned}
T_{4,(2d)} &= y_{BPv} \left[(p_v + p_B)^4 + 4 (p_{APv}^3 + p_{APv}^3 + 3p_{APB} p_v^2) \alpha_2 + \right. \\
&+ 6 (p_{APB}^2 p_v + p_A^2 p_v^2 + p_A^2 p_B^2) \alpha_3 + \\
&+ \left. 4 (p_{APB}^3 + p_A^3 p_v) \alpha_4 + p_A^4 \alpha_5 \right]. \quad (2.9)
\end{aligned}$$

5. $B + v \rightarrow AB + 2v$: Aqui um monômero da espécie B chega à rede e necessita que pelo menos um monômero A seja seu primeiro vizinho. As taxas são

$$T_{5,(1d)} = y_{BPv} \left[2p_A (p_B + p_v) (1 - \alpha_2) + p_A^2 (1 - \alpha_3) \right]. \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned}
T_{5,(2d)} &= y_{BPv} \left[4 (p_{APv}^3 + p_{APB}^3 + 3p_{APv} p_B^2 + 3p_{APB} p_v^2) (1 - \alpha_2) + \right. \\
&+ 6 (2p_{APB}^2 p_v + p_A^2 p_v^2 + p_A^2 p_B^2) (1 - \alpha_3) + \\
&+ \left. 4 (p_{APB}^3 + p_A^3 p_v) (1 - \alpha_4) + p_A^4 (1 - \alpha_5) \right]. \quad (2.11)
\end{aligned}$$

Nestas equações, $\alpha_i = 2 \left[1 + e^{-\Delta E_i / k_B T} \right]^{-1}$ e $\Delta E_i = -i\varepsilon$, com $i =$

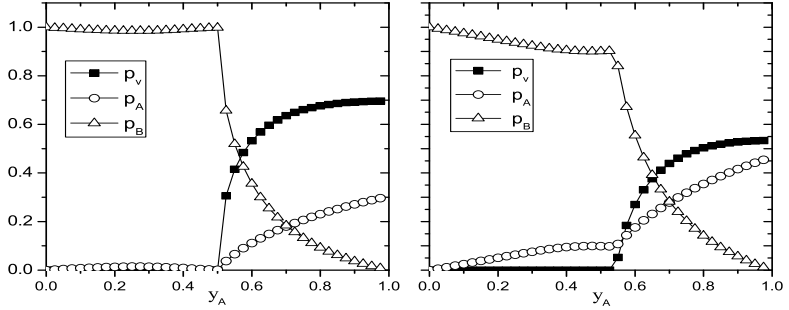


Figura 2.3: Diagrama de cobertura para o caso unidimensional na aproximação de sítios. À esquerda o resultado para $T = 0.5$ e à direita para $T = 1.3$. Com o aumento da temperatura, observamos que o valor crítico de y_A aumenta, e também passamos a ter uma maior concentração de monômeros do tipo A na rede quando ocorre a transição de fase para o estado absorvente.

2, 3, 4, 5.

As equações de ganho e perda para as densidades dos monômeros A e B em uma e duas dimensões podem então ser escritas como

$$\frac{d}{dt}p_A = T_1 - T_2 - T_5 \quad (2.12)$$

e

$$\frac{d}{dt}p_B = T_4 - T_3 . \quad (2.13)$$

A equação para o parâmetro de ordem do sistema, p_v , é obtida do vínculo $p_v + p_A + p_B = 1$. Resolvemos este conjunto de equações por meio do método de Runge-Kutta de quarta ordem [48] com a condição inicial $p_v = 1$, ou seja, uma rede completamente vazia. Procuramos pelos estados estacionários em função da temperatura e da pressão parcial dos monômeros A na fase gasosa. Na figura (2.3) mostramos o diagrama de cobertura das espécies no caso unidimensional para duas temperaturas diferentes.

Este resultado nos dá uma idéia do efeito da variação da temperatura sobre a concentração das espécies adsorvidas na rede, bem como do valor crítico do parâmetro de controle y_A . Para $T = 0.5$, o ponto de transição ocorre por volta de $y_A = 0.5$, enquanto que para $T = 1.3$ temos $y_A \approx 0.54$. Em altas temperaturas, a probabilidade de que um monômero A fique adsorvido torna-se grande, fazendo com que a pressão parcial dos monômeros A deva aumentar para que se tenha um estado ativo na rede. O diagrama de fases será apresentado na próxima seção em conjunto com os resultados obtidos na aproximação de pares.

2.2.2 Aproximação de pares

Nesta aproximação, consideramos que pares primeiros vizinhos estejam correlacionados espacialmente. Devemos levar em conta a probabilidade condicional $P(i|j)$, que é a probabilidade de que um determinado sítio esteja ocupado por uma espécie do tipo i dado que um de seus vizinhos esteja ocupado por uma espécie do tipo j . Com isso, podemos escrever a probabilidade de encontrarmos um par (ij) na rede por

$$p_{ij} = p_j P(i|j) . \quad (2.14)$$

Para obtermos uma relação entre as probabilidades de pares e de sítios, basta somarmos a equação (2.14) sobre i , de modo que

$$p_j = \sum_i p_{ij} . \quad (2.15)$$

Em nosso modelo todos os pares são possíveis, já que as probabilidades α_i regulam a presença de pares AA e BA na rede. Com

$\frac{De \rightarrow}{Para \downarrow}$	$v - v$	$v - A$	$v - B$	$B - B$	$B - A$	$A - A$
$v - v$	\times	T_3	T_4	\times	\times	\times
$v - A$	T_1	\times	\times	\times	T_9	T_{10}
$v - B$	T_2	\times	\times	T_6	T_{11}	\times
$B - B$	\times	\times	T_5	\times	\times	\times
$B - A$	\times	T_7	T_{12}	\times	\times	\times
$A - A$	\times	T_8	\times	\times	\times	\times

Tabela 2.1: *Transições entre configurações de pares primeiros vizinhos que podem ocorrer no sistema.*

isso, e levando-se em conta que os pares $i - j$ e $j - i$ ocorrem com a mesma probabilidade, podemos escrever que

$$\begin{aligned}
 p_A &= p_{vA} + p_{BA} + p_{AA} , \\
 p_B &= p_{vB} + p_{BB} + p_{BA} , \\
 p_v &= p_{vv} + p_{vA} + p_{vB} .
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Nesta aproximação [49], assumimos que a probabilidade de encontrarmos um aglomerado de sítios em uma determinada configuração, pode ser escrita como o produto das probabilidades de pares primeiros vizinhos, e que o sistema é invariante por translação. Assim como fizemos na aproximação de sítios, devemos analisar as variações de energia que a adsorção de um monômero na vizinhança do par, ou mesmo no próprio par (caso em que pelo menos um dos sítios do par esteja vazio) causa no sistema. Levando-se em conta todas as possibilidades, e as relações descritas pelo conjunto de equações (2.16), podemos escrever as equações dinâmicas para as espécies A , B e v . As taxas para as possíveis transições estão representadas na tabela (2.1). Nesta tabela o símbolo \times significa que a transição não é permitida.

Note que o par $B - A$ pode dar origem aos pares $v - A$ e $B - v$, dependendo de onde ocorra a adsorção do monômero A . Como

a probabilidade de se encontrar o par $B - v$ é a mesma de se encontrar $v - B$, atribuímos a mesma taxa de transição a ambos os pares, T_{11} , que é dada por

$$\begin{aligned} T_{11} &= y_a p_{BA} \left(\frac{p_{va}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) \right] + \\ &+ y_b p_{BA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vB} + p_{vv}}{p_v} \right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

em uma dimensão, e por

$$\begin{aligned} T_{11} &= y_{APBA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left\{ \left[2 \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 + \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 \right] (1 - \alpha_2) + \right. \\ &+ \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BB} + p_{BA}}{p_B} \right) + \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(2 \frac{p_{vB}}{p_B} + \frac{3}{2} \frac{p_{vv}}{p_v} \right) \right] (1 - \alpha_3) + \\ &+ \left[\left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{2}{3} \frac{p_{vB}}{p_B} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right) + \frac{4}{3} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{BB} + p_{BA}}{p_B} \right) \right] (1 - \alpha_4) + \\ &+ \left. \frac{1}{4} \left[2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BB} + p_{BA}}{p_B} \right) + \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 \right] (1 - \alpha_5) \right\} + \\ &+ y_{BPBA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left\{ \left[2 \left(\frac{p_{vB} + p_{BB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \right] (1 - \alpha_2) + \right. \\ &+ \left[2 \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_B} \right) + \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA}}{p_B} + \frac{3}{2} \frac{p_{vA}}{p_v} \right) \right] (1 - \alpha_3) + \\ &+ \left[\left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{4}{3} \frac{p_{BA}}{p_B} + \frac{p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vB} + p_{BB}}{p_B} \right) \right] (1 - \alpha_4) + \\ &+ \left. \frac{1}{4} \left[2 \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA}}{p_B} \right) + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3 \right] (1 - \alpha_5) \right\} \end{aligned} \quad (2.18)$$

em duas dimensões. Nestas taxas de transições as probabilidades α têm os mesmos valores daquelas da aproximação de sítios. Detalhes de como esses cálculos são realizados, e as correspondentes expressões para as outras taxas contidas na tabela (2.1) são apresentados no Apêndice A. Após determinarmos todas as taxas

de transição entre pares, podemos então escrever as equações de ganho e perda para as densidades de pares na seguinte forma:

$$\frac{d}{dt}p_{vB} = T_2 + T_6 + T_{11} - T_4 - T_5 - T_{12} , \quad (2.19)$$

$$\frac{d}{dt}p_{vA} = T_1 + T_9 + T_{10} - T_3 - T_7 - T_8 , \quad (2.20)$$

$$\frac{d}{dt}p_{vv} = 2(T_3 + T_4 - T_1 - T_2) , \quad (2.21)$$

$$\frac{d}{dt}p_{BA} = T_7 + T_{12} - T_9 - T_{11} , \quad (2.22)$$

$$\frac{d}{dt}p_{AA} = 2(T_8 - T_{10}) , \quad (2.23)$$

$$\frac{d}{dt}p_{BB} = 2(T_5 - T_6) , \quad (2.24)$$

sendo que esta última equação pode também ser obtida da condição de vínculo

$$p_{BB} = 1 - p_{AA} - p_{vv} - 2(p_{vA} + p_{BA} + p_{vB}) , \quad (2.25)$$

determinada à partir do conjunto de equações (2.16), e da condição de normalização $p_A + p_B + p_v = 1$. Novamente aplicamos o método de Runge-Kutta de quarta ordem com a condição inicial $p_{vv} = 1$. Os estados estacionários são determinados em função da temperatura e da pressão parcial dos monômeros A na fase gasosa. Para cada temperatura estimamos para qual valor de y_A ocorre a tran-

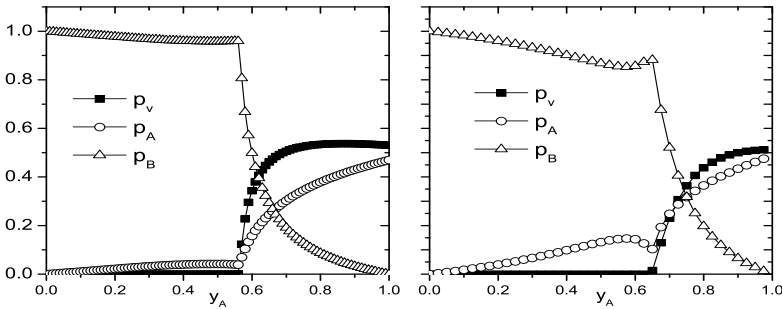


Figura 2.4: Diagramas de coberturas para o caso unidimensional com $T = 1.3$ (figura à direita), e para o caso bidimensional com $T = 2.0$ (figura à esquerda) na aproximação de pares.

sição entre as fases absorvente e ativa. Na figura (2.4), mostramos os diagramas de coberturas para $T = 1.3$ no caso unidimensional e $T = 2.0$ em duas dimensões. A exemplo da aproximação de sítios, observamos o mesmo comportamento das concentrações das espécies para temperaturas mais altas.

Na figura (2.5), mostramos os diagramas de fases para os casos uni- e bidimensional em conjunto com os resultados determinados através da aproximação de sítios. Os diagramas mostram a existência de temperaturas limites, acima das quais o sistema não pode mais ser encontrado numa fase ativa, tendo como único estado estacionário, um substrato completamente coberto por monômeros dos tipos A e B . Em uma dimensão esta temperatura limite vale $T = 2.70$ na aproximação de sítios e $T = 1.83$ na aproximação de pares. Já para o caso bidimensional temos $T = 4.4$ na aproximação de sítios e $T = 4.2$ na aproximação de pares.

Na figura (2.6) mostramos o diagrama de coberturas para o caso bidimensional na aproximação de sítios com $T = 5.0$, ou seja, acima da temperatura limite nessa aproximação. Para nenhum

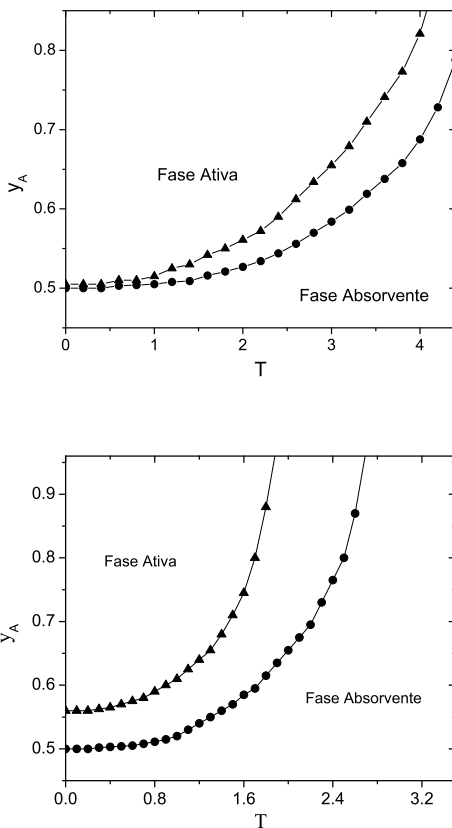


Figura 2.5: Diagramas de fases nas aproximações de sítios e de pares. Na parte superior mostramos o diagrama para o caso bidimensional, e na inferior para o caso unidimensional. Em ambas as figuras círculos representam cálculos na aproximação de sítios e triângulos na aproximação de pares. Os diagramas apresentam linhas contínuas separando as fases ativa e absorvente. A partir de um determinado valor de temperatura o sistema não pode mais ser encontrado numa fase ativa, independentemente do valor de y_A .

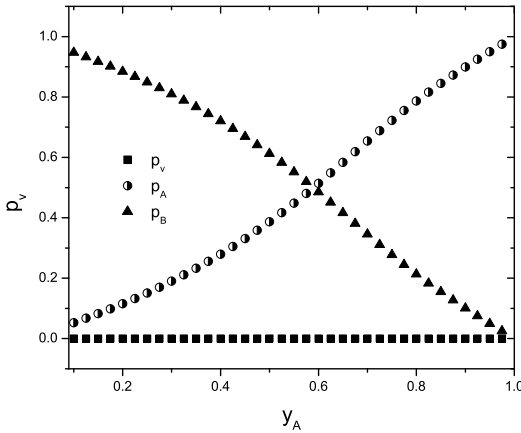


Figura 2.6: Diagrama de coberturas para o caso bidimensional na aproximação de sítios com $T = 5.0$. Para qualquer valor de y_A a rede permanece completamente coberta com diferentes concentrações de monômeros dos tipos A e B .

valor de y_A observamos transição para qualquer estado ativo. O catalisador permanece num estado inativo com diferentes concentrações de monômeros A e B .

Desta forma, temos um intervalo bem definido de temperaturas onde podemos estudar transições entre fases ativa e absorvente. Nos próximos capítulos apresentamos resultados mais precisos obtidos através de simulações de Monte Carlo.

Capítulo 3

Simulações de Monte Carlo de grandezas estacionárias

O presente capítulo destina-se ao estudo do comportamento crítico do modelo considerando-se propriedades independentes do tempo. Com base no decaimento do tipo lei de potência de algumas grandezas no ponto crítico, determinamos os expoentes estáticos β e ν_{\perp} em uma e duas dimensões bem como diversas razões entre momentos do parâmetro de ordem no caso unidimensional. Dessa forma, podemos determinar a que classe de universalidade pertencem as transições de fases entre os estados ativos e absorventes.

3.1 Método de simulação

Em mecânica estatística, o método de simulação de Monte Carlo [50] desempenha um papel muito importante. Baseia-se na tomada de decisões a partir de comparações entre grandezas do sistema e números pseudo-aleatórios. No caso do modelo de Ising por exemplo, se houver aumento na energia do sistema após a inversão de um dado spin, esta nova configuração só é aceita após uma comparação apropriada do fator de Boltzmann da transição com um número aleatório. A unidade de tempo nesse tipo de simulação é o denominado passo de Monte Carlo (MCs na abreviatura em língua inglesa amplamente utilizada), que em geral é definido como sendo L^d sorteios na rede, onde L é o tamanho linear da rede e d sua dimensão. Assim, um dado sítio é escolhido em média uma vez a cada L^d sorteios. Nesta implementação, o tempo é uma variável discreta e o intervalo de tempo uma quantidade fixa, ou seja, $\Delta t = 1/L^d$. No contexto em que aplicamos simulações de Monte Carlo, esta escolha é extremamente ineficiente, pois próximo ao ponto crítico o número de sítios vazios é muito pequeno, de modo que um grande número de sorteios seriam rejeitados. Para aumentar a eficiência do algoritmo, realizamos os sorteios em uma lista de sítios que estejam vazios, de forma que todas as tentativas para se mudar o estado do sistema sejam realizadas. Com isso, a variável temporal torna-se contínua, pois depende do número de sítios vazios, e o passo de Monte Carlo passa a ser uma quantidade dinâmica, i.e., $\Delta t = 1/p_v$, onde p_v é a densidade de sítios vazios no passo anterior.

Para cada valor de T e y_A a simulação procede da seguinte maneira: Um sítio é escolhido aleatoriamente na lista de sítios vazios e contamos o número de monômeros A e B primeiros vizinhos do sítio escolhido. Com probabilidade y_A um monômero A será adsorvido no sítio sorteado se não houver monômeros A ou B em sua vizinhança, fazendo com que a lista de sítios

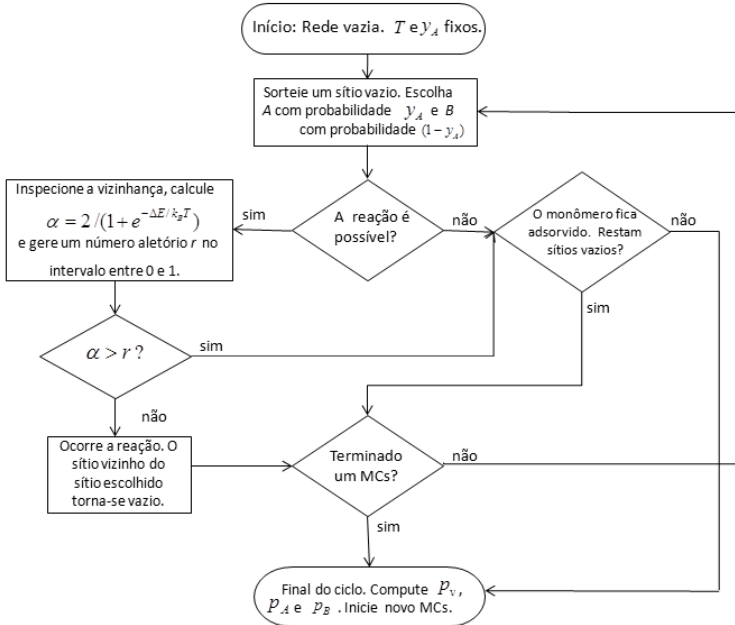


Figura 3.1: Estrutura do algoritmo utilizado para o cálculo das propriedades estáticas do modelo.

vazios passe a ter um elemento a menos. Se houver pelo menos um monômero A ou B em sua vizinhança realizamos então o seguinte procedimento: Calculamos a probabilidade α , equação (2.1), e sorteamos um número aleatório igualmente distribuído no intervalo entre 0 e 1; Se α for maior que o número aleatório, o monômero fica adsorvido, caso contrário reage e deixa a rede, aumentando de uma unidade o número de sítios vazios. De forma semelhante, um monômero B será adsorvido na rede com probabilidade $y_B = 1 - y_A$ a menos que haja pelo menos um A em sua vizinhança. Neste caso, também calculamos a probabilidade α para determinar se B permanece ou não adsorvido. O algoritmo está esquematizado na figura (3.1).

Consideramos que as reatividades entre os monômeros sejam

iguais, ou seja, se tivermos por exemplo, no caso unidimensional, a configuração *BAA*, a reação do monômero central com *A* ou *B* ocorre com a mesma probabilidade. Em todas as simulações esperamos o tempo necessário para que o sistema entre em um estado estacionário. Na realidade, como trabalhamos com redes de tamanho finito, o único estado de fato estacionário é o absorvente. Devido a flutuações, para qualquer valor do parâmetro de controle a concentração de sítios vazios irá a zero em algum tempo futuro suficientemente longo. Para valores de y_A acima do ponto crítico o sistema permanece por um longo período na fase ativa, enquanto que para valores de y_A abaixo de seu valor crítico, o sistema entra no estado absorvente sem passar por um estado estacionário ativo, como pode ser visto na figura (3.1).

Assim, observamos o sistema quando este se encontra em um estado ativo quase-estacionário. Nesta condição, para cada valor de T e y_A , efetuamos diversas realizações para obter os valores médios das concentrações dos monômeros *A*, *B* e de sítios vazios v . Somente as amostras que não entram no estado absorvente no intervalo de tempo estipulado para as medições são levadas em conta. No caso unidimensional consideramos redes de tamanho entre $L = 256$ e $L = 16384$, enquanto que no caso bidimensional utilizamos redes de tamanho linear variando desde $L = 16$ até $L = 128$. O número de amostras utilizadas e o intervalo de tempo no qual as medições foram realizadas dependem do tamanho da rede e da temperatura. Para o tamanho de rede $L = 256$ e $T = 0.5$ no caso unidimensional, foram computados valores médios a partir de 1.0×10^5 amostras independentes no intervalo de tempo entre 600 a 800 MCs. Já para a rede quadrada de tamanho linear $L = 128$ e $T = 2.0$ consideramos 3×10^2 amostras independentes no intervalo de tempo entre 250 a 700 MCs. Em todas as situações empregamos condições de contorno periódicas. Nas figuras

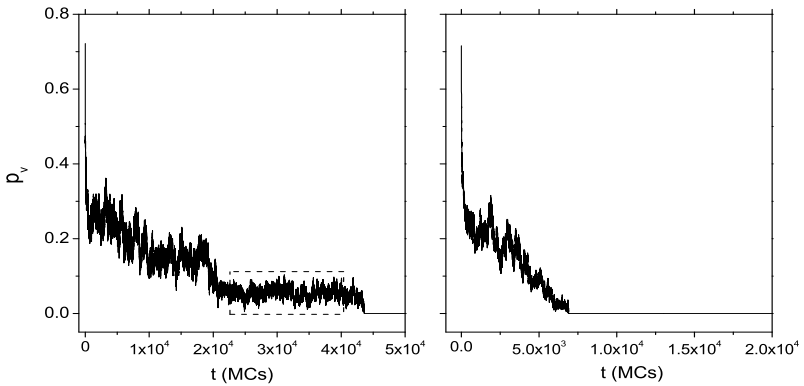


Figura 3.2: p_v contra t no caso unidimensional para $T = 0.5$. Na figura da esquerda $y_A = 0.6438$, acima do ponto crítico. Após atingir o estado estacionário, o sistema ali permanece por um longo período (região delimitada pelo retângulo pontilhado.). Já na figura da direita $y_A = 0.6434$, abaixo do ponto crítico. Neste caso o sistema não evolui para um estado estacionário ativo, atingindo rapidamente o estado absorvente.

(3.3) e (3.4) mostramos os diagramas de coberturas para duas temperaturas em uma e duas dimensões, respectivamente, onde também incluímos os resultados de campo médio para efeito de comparação.

Em ambos os casos, o aumento da temperatura leva a um deslocamento do valor crítico de y_A para valores mais elevados bem como a uma diminuição da concentração máxima de sítios vazios após a transição. Isto ocorre devido ao aumento da probabilidade de que um monômero A fique adsorvido para valores elevados de T , fazendo com que o sistema só entre no estado ativo se aumentarmos y_A . Além disso, devido ao aumento das flutuações térmicas com T observa-se um maior desacordo entre os resultados de campo médio e aqueles das simulações. A transição entre

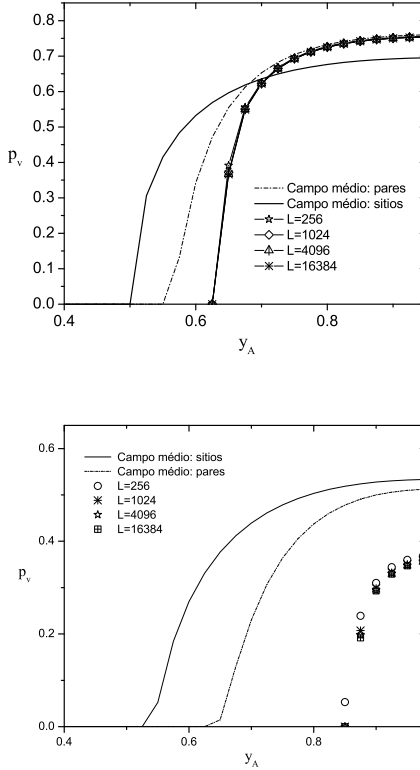


Figura 3.3: Parâmetro de ordem p_v em função de y_A no caso unidimensional. Resultados de campo médio e de simulações para quatro tamanhos de rede. Na figura superior $T = 0.5$ e na inferior $T = 1.3$. É marcante a diferença entre os resultados de campo médio e das simulações com o aumento de temperatura.

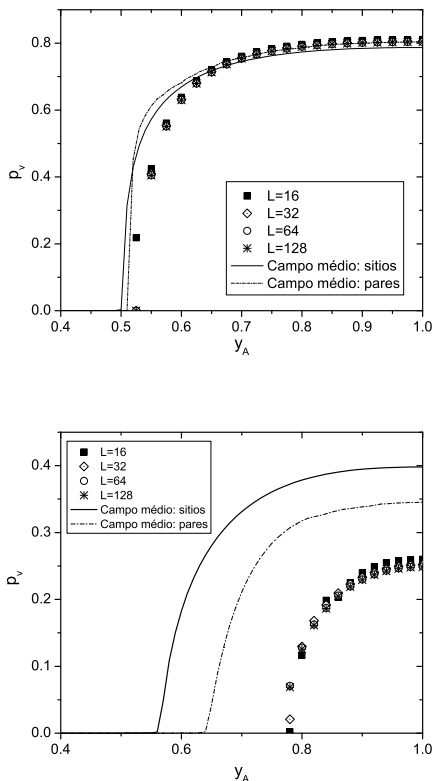


Figura 3.4: *Parâmetro de ordem p_v em função de y_A no caso bidimensional. Resultados de campo médio e de simulações para quatro tamanhos de rede. Na figura superior $T = 1.0$ e na inferior $T = 3.0$. Também neste caso observa-se uma notável diferença entre os resultados de campo médio e das simulações com o aumento de temperatura.*

as fases ativa e absorvente é contínua para qualquer valor de T . Na figura (3.5) mostramos os diagramas de fases para uma e duas dimensões no plano y_A contra T novamente em conjunto com as curvas correspondentes de campo médio.

Para qualquer valor de temperatura há um valor crítico de y_A abaixo do qual a rede fica completamente coberta por monômeros A e B . No entanto, existe um valor máximo de temperatura para o qual o sistema entra num estado ativo. Acima desta temperatura limite T_L o sistema sempre tem como solução uma rede completamente coberta, independentemente do valor de y_A . No caso unidimensional esta temperatura vale $T_L = 2.70$ na aproximação de sítios, $T_L = 1.83$ na aproximação de pares, e nas simulações obtivemos $T_L = 1.347$. Já para o caso bidimensional $T_L = 4.4$ na aproximação de sítios, $T_L = 4.2$ na aproximação de pares e $T_L = 3.21$ nas simulações. Enquanto que para $T = 0$ o ponto crítico é caracterizado por uma rede completamente coberta com monômeros da espécie B , para temperaturas acima de T_L nos casos uni- e bidimensional o estado absorvente é formado exclusivamente por monômeros do tipo A . Para temperaturas intermediárias, o estado absorvente é uma composição de diferentes concentrações das espécies. De fato, observamos um conjunto contínuo de estados absorventes desde $T = 0$ até $T = 1.347$ no caso unidimensional, e até $T = 3.21$ no caso bidimensional. Na figura (3.6) mostramos o diagrama de coberturas das espécies contra y_A para valores de T um pouco acima da temperatura limite obtida das simulações nos casos uni e bidimensional.

Vemos que o estado absorvente é caracterizado por um conjunto contínuo de configurações que vão desde um estado puro com monômeros B para $y_A \approx 0$ a outro estado puro com monômeros A quando $y_A \approx 1$. No intervalo de temperaturas onde ocorrem as transições determinamos a natureza destas com base em uma

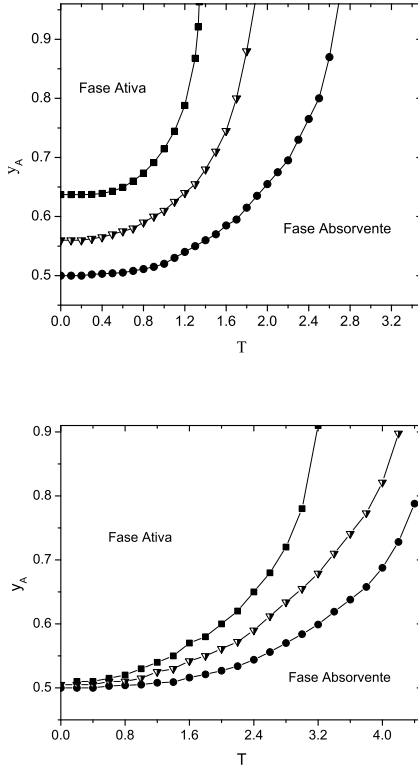


Figura 3.5: Diagrama de fases do modelo no plano y_A contra T . A imagem superior representa o caso unidimensional e a inferior o caso bidimensional. Em ambos os casos, quadrados representam as simulações, triângulos invertidos a aproximação de pares e círculos a aproximação de sítios. Cada linha crítica separa a fase ativa da fase absorvente.

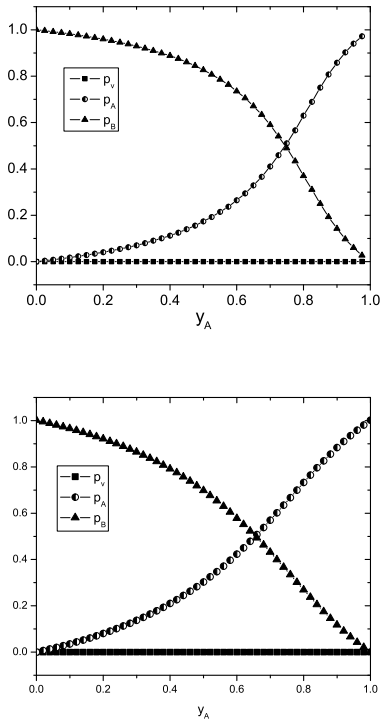


Figura 3.6: Cobertura das espécies A , B e de sítios vazios contra y_A . Na parte superior está representado o resultado unidimensional para $T = 1.35$, e na inferior o resultado em duas dimensões para $T = 3.3$. Como nos dois casos $T > T_L$, não há transição de fase para nenhum valor de y_A .

análise de escala de tamanho finito e também, para o caso unidimensional, por meio do comportamento de certas razões entre momentos do parâmetro de ordem.

3.2 Expoentes estáticos β e ν_{\perp}

Para calcular os expoentes críticos do modelo escolhemos alguns pontos do diagrama de fases, o que corresponde a diferentes temperaturas, e analisamos o comportamento do parâmetro de ordem, que em nosso caso é a fração de sítios vazios p_v nas vizinhanças desses pontos. Realizamos uma análise de escala de tamanho finito para o parâmetro de ordem [52]. Esta análise nos permite localizar com precisão o ponto crítico e determinar os expoentes críticos com base em dados obtidos a partir de sistemas de diferentes tamanhos. Consideramos que o parâmetro de ordem possa ser escrito como uma função homogênea generalizada [51] nas variáveis L , tamanho linear do sistema, e $\Delta = y_A - y_{A_c}$, a distância ao ponto crítico y_{A_c} ,

$$p_v = \lambda p_v(\lambda^a L, \lambda^b \Delta), \quad (3.1)$$

onde os expoentes a e b devem ser determinados e λ é um parâmetro arbitrário. Sendo a escolha de λ arbitrária podemos então considerar $\lambda = L^{-1/a}$, de modo que a equação (3.1) reduz-se a

$$p_v = L^{-1/a} f(\Delta L^{-b/a}). \quad (3.2)$$

No ponto crítico ($\Delta = 0$), a função de escala $f(s)$ na equação anterior é uma constante da ordem da unidade, ou seja, $f(0) \approx 1$. Além disso, nas proximidades do ponto crítico, e no limite $s \rightarrow \infty$, $f(s) \approx s^c$, onde o parâmetro c deve ser determinado. Como no

estado estacionário, e no limite $L \rightarrow \infty$, o parâmetro de ordem p_v e o expoente crítico β a ele associado estão relacionados por $p_v \approx (y_A - y_{A_c})^\beta$, decorre disto que

$$(y_A - y_{A_c})^\beta \approx L^{-\frac{1}{a}} \Delta^c L^{-\frac{bc}{a}}, \quad (3.3)$$

o que leva a $c = \beta$ e $b = -1/\beta$. Para determinarmos o expoente a utilizamos o resultado $f(0) \approx 1$, que fornece $p_v \approx L^{-\frac{1}{a}}$, e conseqüentemente $p_v \approx \xi^{-\frac{1}{a}}$, pois no ponto crítico o comprimento de correlação ξ assume o valor L . O comprimento de correlação relaciona-se ao expoente crítico ν_{\perp} no limite de $L \rightarrow \infty$ de acordo com a relação $\xi \approx \Delta^{-\nu_{\perp}}$. Assim, obtemos que $1/a = \beta/\nu_{\perp}$. Reunindo estes resultados podemos reescrever a equação (3.2) na seguinte forma:

$$p_v \approx L^{-\frac{\beta}{\nu_{\perp}}} f\left(\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}\right). \quad (3.4)$$

Dessa maneira, no ponto crítico $p_v \approx L^{-\beta/\nu_{\perp}}$ e a razão β/ν_{\perp} é determinada a partir da inclinação da reta que apresenta comportamento linear em um gráfico de p_v contra L em escala logarítmica. Esta reta também determina o valor crítico do parâmetro de controle y_A . Nas figuras (3.7) e (3.8) mostramos o comportamento de p_v contra L para as temperaturas $T = 0.5$ e $T = 1.3$, respectivamente, no caso unidimensional. Para $T = 0.5$ o ponto crítico é $y_{A_c} = 0.6432(1)$ e a razão $\beta/\nu_{\perp} = 0.2568(6)$, enquanto que para $T = 1.3$ temos $y_{A_c} = 0.8685(6)$ e $\beta/\nu_{\perp} = 0.2488(6)$.

Nas figuras (3.9) e (3.10) mostramos resultados para o caso bidimensional também para duas temperaturas. Quando $T = 1.0$ temos $y_{A_c} = 0.5281(1)$ e $\beta/\nu_{\perp} = 0.81(1)$, ao passo que para $T = 2.0$ o ponto crítico é $y_{A_c} = 0.5954(2)$ e $\beta/\nu_{\perp} = 0.789(7)$. Na tabela (3.1) resumizamos os resultados desta análise.

As razões entre os expoentes β e ν_{\perp} nos ajudam a determiná-

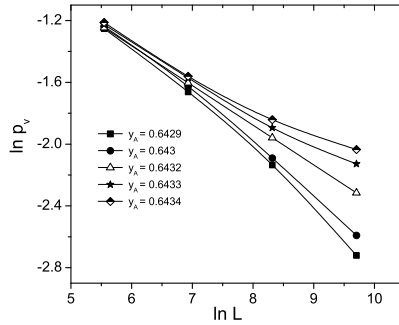


Figura 3.7: *Comportamento de p_v versus o tamanho linear do sistema L para os valores de y_A indicados na figura. Neste caso $T = 0.5$ e a reta (triângulos) indica o ponto crítico. A inclinação da reta fornece a razão $\beta/\nu_{\perp} = 0.25689(6)$.*

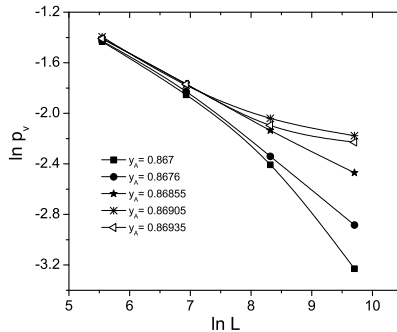


Figura 3.8: *Comportamento de p_v versus o tamanho linear do sistema L para os valores de y_A indicados na figura. Neste caso $T = 1.3$ e a reta (estrelas) indica o ponto crítico. A inclinação da reta fornece a razão $\beta/\nu_{\perp} = 0.24886(6)$.*

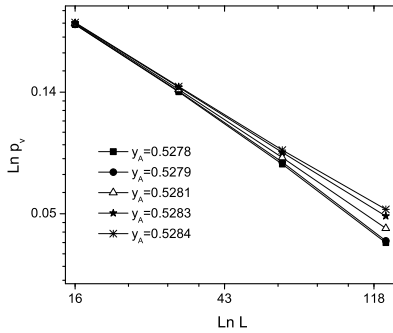


Figura 3.9: *Comportamento de p_v versus o tamanho linear do sistema L na rede quadrada. Aqui $T = 1.0$ e a reta (triângulos) indica o ponto crítico. A inclinação da reta fornece a razão $\beta/\nu_{\perp} = 0.81(1)$.*

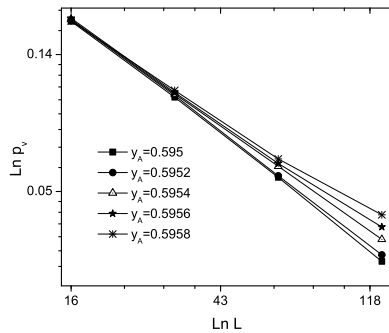


Figura 3.10: *Comportamento de p_v versus o tamanho linear do sistema L na rede quadrada. Aqui $T = 2.0$ e a reta (triângulos) indica o ponto crítico. A inclinação da reta fornece a razão $\beta/\nu_{\perp} = 0.789(7)$.*

$d = 1$			$d = 2$		
T	y_{A_c}	β/ν_\perp	T	y_{A_c}	β/ν_\perp
0 [39]	0.6375(1)	0.25	0 [39]	0.5141(2)	0.80
0.5	0.6432(1)	0.2568(6)	1.0	0.5281(1)	0.81(1)
0.75	0.6664(2)	0.2571(8)	2.0	0.5954(2)	0.789(8)
0.9	0.6917(5)	0.262(4)	3.0	0.7714(7)	0.80(2)
1.3	0.8685(6)	0.2488(6)	3.2	0.9181(4)	0.797(7)
1.33	0.9239(7)	0.269(6)			

Tabela 3.1: *Valores críticos do parâmetro de controle y_A e das razões β/ν_\perp para diversas temperaturas em uma e duas dimensões.*

los individualmente. Em um gráfico de $p_v L^{\beta/\nu_\perp}$ contra $(y_A - y_{A_c})L^{1/\nu_\perp}$ em escala logarítmica podemos ajustar os valores de β e ν_\perp para termos todos os pontos sobre uma mesma curva. Da equação (3.4) temos que para $(y_A - y_{A_c}) \ll 1$ os dados devem se aproximar de um valor constante, enquanto que para grandes argumentos, $s \gg 1$, os dados devem cair sobre uma mesma reta de inclinação β , pois $f(s) \approx s^\beta$ quando $s \rightarrow \infty$. Nas figuras (3.11) e (3.12) mostramos o colapso dos dados para duas temperaturas nas redes linear e quadrada, respectivamente. No caso unidimensional para $T = 0.5$ o melhor ajuste foi conseguido com $\beta = 0.272(1)$ e $\nu_\perp = 1.083(8)$, enquanto que para a rede quadrada com $T = 1.0$ obtivemos $\beta = 0.585(7)$ e $\nu_\perp = 0.735(7)$. Como podemos verificar, a razões entre estes expoentes estão de acordo com os valores mostrados na tabela (3.1).

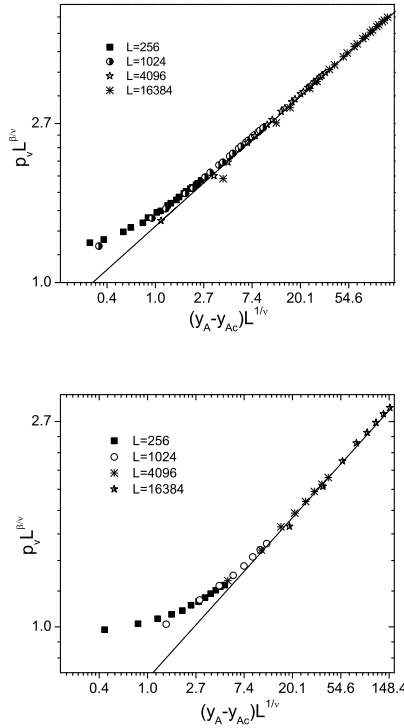


Figura 3.11: Colapso dos dados para o parâmetro de ordem p_v para diferentes tamanhos de rede L no caso unidimensional. Acima temos $T = 0.5$ e abaixo $T = 1.3$. Os gráficos estão em escala log-log. As inclinações das linhas sólidas, que representam o comportamento assintótico de $p_v L^{\beta/\nu_{\perp}}$, valem $\beta = 0.277$ e $\beta = 0.275$ para as temperaturas $T = 0.5$ e $T = 1.3$, respectivamente.

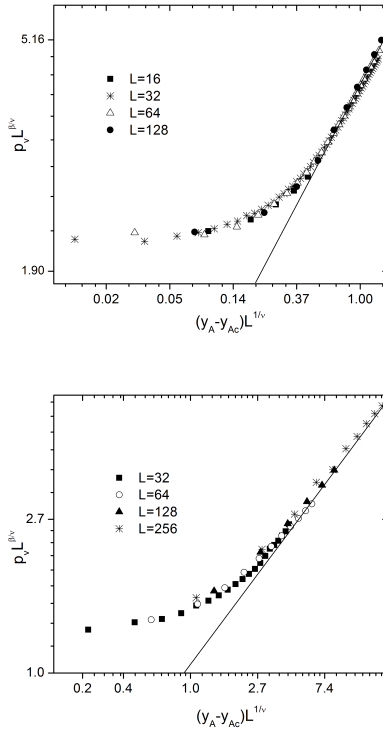


Figura 3.12: Colapso dos dados para o parâmetro de ordem p_v para diferentes tamanhos de rede L no caso bidimensional. Acima temos $T = 1.0$ e abaixo $T = 3.0$. Os gráficos estão em escala log-log. As inclinações das linhas sólidas, que representam o comportamento assintótico de $p_v L^{\beta/\nu_{\perp}}$, fornecem $\beta = 0.57(2)$ e $\beta = 0.56(2)$ para as temperaturas $T = 1.0$ e $T = 3.0$, respectivamente.

Realizamos este mesmo tipo de análise para os demais valores de temperatura, em uma e duas dimensões. Os expoentes encontrados estão reunidos na tabela (3.2) onde também pode-se compará-los com os expoentes da classe de universalidade da percolação dirigida (PD). Os expoentes críticos não variam significativamente com a temperatura, e seus valores concordam bem

$d = 1$			$d = 2$		
T	β	ν_{\perp}	T	β	ν_{\perp}
0 [39]	0.27(2)	1.07(3)	0 [39]	0.58(3)	0.72(5)
0.5	0.272(8)	1.083(8)	1.0	0.582(8)	0.731(7)
0.75	0.263(8)	1.077(8)	2.0	0.571(8)	0.726(8)
0.9	0.276(8)	1.088(3)	3.0	0.583(8)	0.739(5)
1.3	0.269(7)	1.087(4)	3.2	0.581(7)	0.728(8)
1.33	0.271(8)	1.088(7)	PD[53]	0.584(4)	0.734(4)
PD[53]	0.276486(8)	1.096854(4)			

Tabela 3.2: Expoentes críticos β e ν_{\perp} para diversas temperaturas em uma e duas dimensões.

com aqueles da classe de universalidade da PD. Esta já é uma forte evidência de que a existência de múltiplas configurações para o estado absorvente não altera a natureza da transição de fase deste modelo de reações entre monômeros. As análises da próxima seção e do capítulo seguinte reforçam essa idéia.

3.3 Momentos do parâmetro de ordem

Pode-se também estudar o comportamento crítico de modelos de rede através do cálculo de razões entre momentos do parâmetro de ordem, bem como através de seus respectivos cumulantes. Isto nos permite analisar o comportamento crítico sem a necessidade de cálculo de expoentes críticos. Este procedimento foi inicialmente empregado no contexto de equilíbrio [54] e posteriormente estendido a modelos de não equilíbrio com estados absorventes [55, 56]. Ele está baseado no fato de que as razões entre diferentes momentos e cumulantes do parâmetro de ordem não dependem do

tamanho do sistema no ponto crítico. As curvas para diferentes tamanhos de rede devem se cruzar quando $\Delta = y_A - y_{A_c} = 0$, indicando o ponto onde ocorre a transição do estado ativo para o estado absorvente. Os momentos do parâmetro de ordem são definidos por

$$m_j = \langle p_v^j \rangle, \quad (3.5)$$

onde j indica a ordem do momento. Consideramos os momentos até quarta ordem e o cumulante de segunda ordem $Q_2 = m_2 - m_1^2$. A relação entre cumulantes de segunda ordem e os momentos de primeira e segunda ordens pode ser obtida a partir da função geradora de momentos [4]

$$g(k) = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(ik)^j}{j!} m_j, \quad (3.6)$$

originada da transformada de Fourier da densidade de probabilidades associada a uma variável aleatória qualquer. Os cumulantes Q_j são gerados por

$$g(k) = \exp \left[\sum_{j=1}^{\infty} \frac{(ik)^j}{j!} Q_j \right]. \quad (3.7)$$

Dessa forma, ao tomarmos o logaritmo no lado direito da equação (3.6) e, se o desenvolvermos em série de Taylor, podemos comparar seus termos com a equação (3.7) e determinar diversos cumulantes em função dos momentos do parâmetro de ordem. O primeiro cumulante é a própria média m_1 e o segundo é a variância $Q_2 = m_2 - m_1^2$, que utilizamos no cálculo da razão Q_2/m_1^2 . Da equação (3.4) vemos que o primeiro momento no ponto crítico é escrito como $m_1 \approx L^{-\beta/\nu_{\perp}}$. Os momentos de ordem superior são calculados com base na distribuição de probabilidades $P(p_v, L)$ para a densidade de sítios vazios no ponto crítico. O k -ésimo

momento pode então ser obtido de [57]

$$m_j = \int_0^1 p_v^j P(p_v, L) dp_v = I_j L^{-j\beta/\nu_\perp}, \quad (3.8)$$

onde a quantidade I_j não depende de L no limite em que esta variável é grande. Assim, é possível escrever razões entre potências dos momentos do parâmetro de ordem, como por exemplo

$$\frac{m_j^r}{m_l^s} \propto L^{-(\beta/\nu_\perp)(jr-ls)}. \quad (3.9)$$

No caso em que $jr = ls$, esta razão é independente de L no ponto crítico. Assim, as curvas destas razões em função do parâmetro de controle y_A devem se interceptar no ponto crítico para todos os tamanhos de rede. Consideramos as seguintes razões:

- $R_1 = Q_2/m_1^2$
- $R_2 = m_4/m_2^2$
- $R_3 = m_3/m_1^3$
- $R_4 = m_3/m_1 m_2$
- $R_5 = m_2/m_1^2$.

Os parâmetros de simulação utilizados, como número de amostras e tempo de medição, foram os mesmos daqueles descritos na seção anterior. Também aqui observamos o sistema quando este se encontra em um estado quase-estacionário, e só levamos em conta as amostras que não entraram no estado absorvente no intervalo de tempo estipulado para as medições. Exemplificamos o uso dessas razões apenas para o caso unidimensional. Na figura (3.13) mostramos o resultado para a razão R_1 com $T = 0.5$ e $T = 0.9$. As curvas representando diferentes tamanhos de rede se cruzam

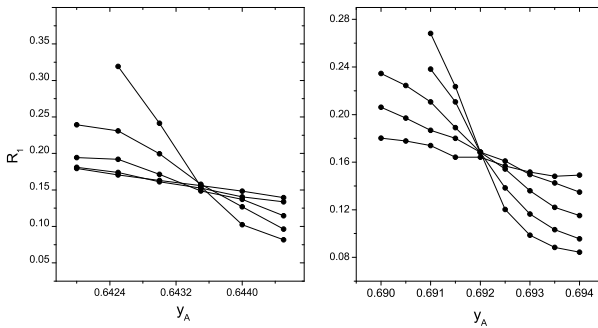


Figura 3.13: Razão R_1 contra y_A em uma dimensão. À esquerda temos $T = 0.5$ e à direita $T = 0.9$. Redes de tamanho $L = 256, 512, 1024, 2048, 4096$ em ordem de inclinação crescente.

quando $y_A = 0.6435(2)$ para $T = 0.5$ e $y_A = 0.692(1)$ para $T = 0.9$. Na figura (3.14) estão representadas as razões R_2 e R_5 para $T = 1.3$.

A figura (3.15) reúne todas as razões para $T = 0.5$ e $T = 0.9$ calculadas no ponto crítico, onde os valores das razões R_i são universais [55]. Podemos ver que o valor destas razões varia muito pouco com L . Na tabela (3.3) são apresentadas todas as razões para as temperaturas indicadas. O valor das razões R_i foi determinado a partir de uma extrapolação linear considerando os três maiores tamanhos de rede.

Os valores que obtivemos estão de acordo com aqueles encontrados para o processo de contato [55], corroborando a análise da seção anterior, onde os valores dos expoentes críticos estáticos β e ν_\perp indicaram que as transições de fases entre os estados ativos e absorventes pertencem à classe de universalidade da percolação

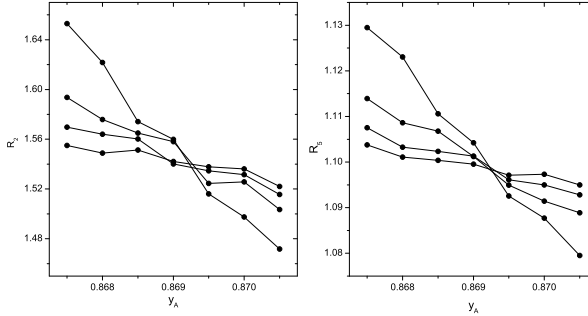


Figura 3.14: Razões R_2 e R_5 contra y_A para $T = 1.3$. Redes de tamanho $L = 512, 1024, 2048, 4096$ em ordem de inclinação crescente.

T	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
0.5	0.167(3)	1.551(2)	1.511(7)	1.291(6)	1.168(3)
0.9	0.166(4)	1.546(3)	1.515(4)	1.289(7)	1.169(2)
1.3	0.168(2)	1.548(3)	1.517(2)	1.296(4)	1.165(2)
1.33	0.169(3)	1.549(4)	1.511(6)	1.294(4)	1.169(3)
<i>CP</i> [55]	0.1736(2)	1.554(2)	1.523(6)	1.301(3)	-

Tabela 3.3: Razões entre momentos do parâmetro de ordem para várias temperaturas. Os valores são obtidos a partir de uma extrapolação linear para as três redes de maior tamanho. Na última linha estão os valores encontrados para o processo de contato (*CP*)

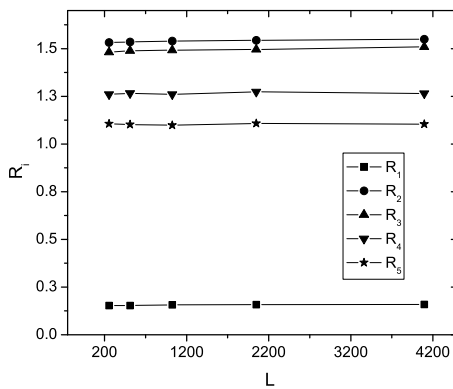
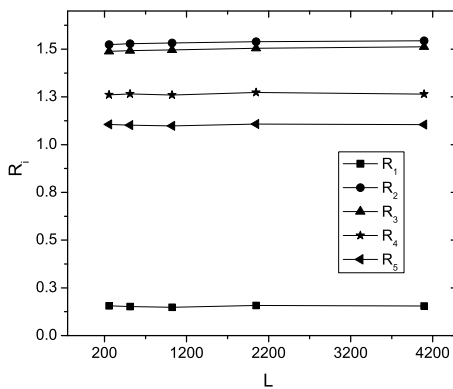


Figura 3.15: Razões entre momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico. Na figura superior $T = 0.5$ e na inferior $T = 0.9$.

dirigida, pelo menos no que se refere ao comportamento crítico estático. No capítulo seguinte analisaremos o comportamento crítico considerando propriedades dependentes do tempo.

Capítulo 4

Comportamento crítico dinâmico

Nesta parte do trabalho analisamos o comportamento crítico do modelo introduzido anteriormente com base em algumas propriedades dependentes do tempo. Calculamos o expoente crítico dinâmico z , que está relacionado aos expoentes críticos dos comprimentos de correlação espacial e temporal, assim como os expoentes de propagação de atividade δ , η , e ζ , que descrevem a probabilidade de sobrevivência, número médio de sítios vazios, e o espalhamento quadrático médio, respectivamente. Estudamos também a sensibilidade destes expoentes com relação às condições iniciais.

4.1 Expoente dinâmico z

Inicialmente estudamos o comportamento crítico dinâmico uti-

lizando uma variável temporal apropriada, definida como sendo o tempo médio necessário para que a rede fique completamente coberta. Assim como fizemos para os estados estacionários, iniciamos as simulações com uma rede vazia. Para cada amostra medimos a concentração de sítios vazios p_v em função do tempo até o momento em que não temos mais sítios vazios na rede. Calculamos então para cada amostra s o primeiro momento de t [37]

$$\langle t \rangle_s = \frac{\sum_t t p_v^{(s)}}{\sum_t p_v^{(s)}}. \quad (4.1)$$

Podemos verificar que esta é de fato uma medida de um tempo característico se considerarmos o comportamento da concentração de sítios vazios fora do ponto crítico. Nesta situação, podemos atribuir um comportamento exponencial para p_v em função de t e do tempo característico τ , ou seja, $p_v^{(s)} \sim e^{-t/\tau_s}$. Assim, da equação (4.1), concluímos que $\langle t \rangle_s = \tau_s$, mostrando que $\langle t \rangle_s$ representa um tempo característico, aqui definido como o tempo médio em que uma determinada amostra permanece ativa. Este tempo varia de amostra para amostra, de modo que calculamos médias para um grande número delas. Além disso, para cada temperatura, τ depende de L e do parâmetro de controle y_A . Para valores de y_A abaixo de seu valor crítico, as amostras morrem rapidamente, conseqüentemente τ é pequeno, tendendo a um valor constante para grandes tamanhos de rede. Por outro lado, quando y_A está acima de seu valor crítico, as amostras sobrevivem por mais tempo, e τ cresce mais rapidamente que uma lei de potência para tamanhos maiores de rede. Quando $L \rightarrow \infty$ (limite termodinâmico) o tempo característico deve se comportar segundo

$$\tau \sim (y_A - y_{A_c})^{-\nu_{\parallel}}, \quad (4.2)$$

onde ν_{\parallel} é o expoente crítico associado ao tempo de correlação. Podemos também realizar uma análise de escala de tamanho finito para a grandeza τ [57]. Consideramos que o tempo característico possa ser escrito como uma função de L e Δ da seguinte forma:

$$\tau \sim L^z \phi(\Delta L^{1/\nu_{\perp}}), \quad (4.3)$$

onde $z = \nu_{\parallel}/\nu_{\perp}$. Dessa forma, no ponto crítico, temos que $\tau \sim L^z$, pois a função de escala $\phi(x)$ é da ordem da unidade se $x \rightarrow 0$. Em um gráfico numa escala log-log de τ contra L , podemos determinar tanto o valor crítico de y_A quanto o expoente z a partir da curva que apresentar comportamento linear. Na figura (4.1) mostramos os resultados para o caso unidimensional para duas temperaturas selecionadas. Para $T = 0.5$ verificamos que $y_{A_c} = 0.64376(3)$ e a inclinação da reta fornece $z = 1.590(7)$. Quando $T = 0.9$ encontramos $y_{A_c} = 0.69205(5)$ e $z = 1.575(6)$.

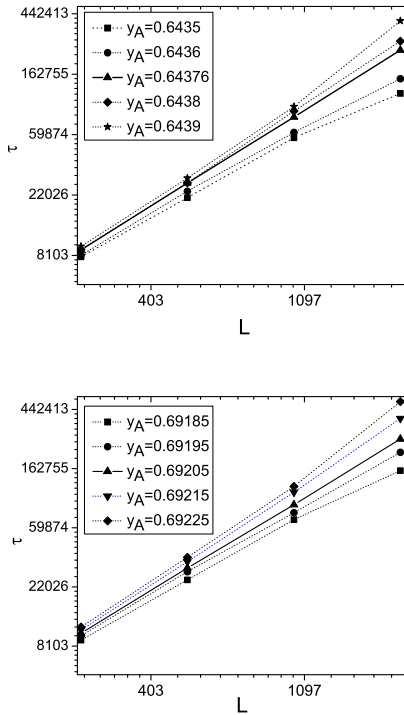


Figura 4.1: Gráfico de τ contra o tamanho de rede L para alguns valores de y_A no caso unidimensional. Na parte superior temos $T = 0.5$ enquanto que na inferior $T = 0.9$.

Já na figura (4.2) vemos os resultados do caso bidimensional para $T = 1.0$, onde encontramos $y_{A_c} = 0.52830(5)$ e $z = 1.75(2)$, e para $T = 2.0$, onde obtivemos $y_{A_c} = 0.5955(1)$ e $z = 1.78(3)$.

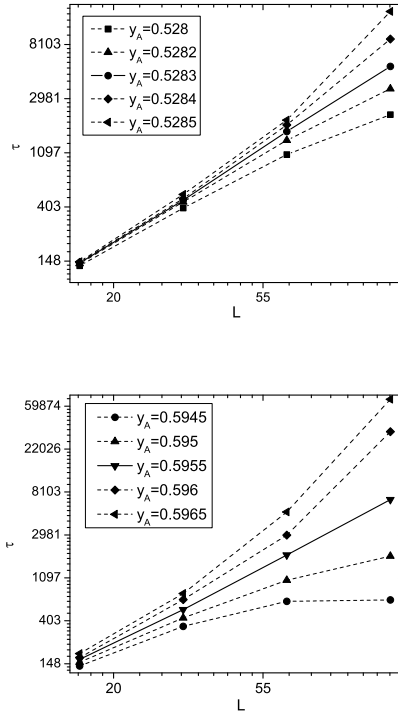


Figura 4.2: Gráfico de τ contra o tamanho de rede L para alguns valores de y_A no caso bidimensional. Na parte superior temos $T = 1.0$ e na inferior $T = 2.0$.

Na tabela (4.1) reunimos os valores críticos de y_A e o expoente dinâmico z para todas as temperaturas consideradas em uma e duas dimensões. Os resultados mostram que o expoente dinâmico também não depende da temperatura, e está de acordo com os resultados da classe de universalidade da percolação dirigida. Vale lembrar que a definição de τ não é única. Poderíamos ter escolhido este parâmetro como sendo o tempo necessário para que uma amostra atinja o estado estacionário, ou mesmo o tempo para que metade dos sítios de uma certa amostra tornem-se inativos

[58]. Na seção seguinte continuamos os estudos acerca do comportamento crítico dinâmico do modelo empregando uma análise baseada na propagação de atividade associada ao parâmetro de ordem.

$d = 1$		$d = 2$	
T	z	T	z
0 [39]	1.54(5)	0 [39]	1.68(6)
0.5	1.590(7)	1.0	1.75(2)
0.9	1.575(6)	2.0	1.78(3)
1.3	1.56(1)	3.0	1.75(1)
1.33	1.584(8)	3.2	1.77(2)
PD[53]	1.580745(10)	PD[53]	1.76(3)

Tabela 4.1: *Expoente crítico dinâmico z para várias temperaturas em uma e duas dimensões. Os valores obtidos estão de acordo com os da classe de universalidade da percolação dirigida.*

4.2 Propagação de atividade

Utilizando uma análise epidêmica, proposta por Grassberger e de la Torre [16], determinamos o expoente da probabilidade de sobrevivência δ , o expoente de deslocamento η , e o expoente de espalhamento ζ . Neste tipo de análise, a partir de um único sítio ativo em $t = 0$, formam-se aglomerados de sítios ativos, em um processo do tipo difusivo. Em nosso caso, sítios ativos significam sítios vazios. A caracterização desta propagação de atividade na rede é feita por meio das seguintes propriedades:

- A probabilidade de sobrevivência $P_s(t)$, que representa a probabilidade de que o sistema não tenha entrado no estado absorvente em um certo tempo t .

- O número médio de sítios vazios $N_v(t)$ no tempo t .
- O deslocamento quadrático médio $R^2(t)$, para o qual são medidas as distâncias entre todos os sítios vazios gerados na rede e o sítio central.

O cálculo de $P_s(t)$ e $R^2(t)$ é realizado levando-se em conta apenas as amostras que não entraram no estado absorvente até o instante t , enquanto que para calcular $N_v(t)$ levamos todas as amostras em consideração. Seguimos a evolução temporal de um grande número de amostras até $t = 1 \times 10^4$ MCs no caso unidimensional e até $t = 3 \times 10^3$ MCs no caso bidimensional. Definimos nosso passo de Monte Carlo como sendo 100 tentativas de alteração da configuração da rede, ou seja, uma nova adsorção ou reação entre os monômeros. A configuração inicial de rede tem papel importante nos valores dos expoentes críticos. Nesta parte da análise utilizamos uma configuração inicial gerada pelas próprias regras do modelo. Mais à frente analisamos a sensibilidade destes expoentes com relação a diferentes condições iniciais. Em todas as situações devemos utilizar um sistema grande o bastante para que a atividade na rede não atinja suas fronteiras. Em uma dimensão consideramos $L = 5 \times 10^5$ e no caso bidimensional uma rede de tamanho linear $L = 800$. Geramos um estado absorvente para um certo valor de y_A iniciando a simulação com uma rede vazia e esperamos até que todos os sítios fiquem ocupados de acordo com as regras dinâmicas do modelo. Como pode ser imaginado, dependendo do valor de y_A o tempo necessário para gerarmos uma rede completamente coberta pode tornar o procedimento infactível, pois as redes são de tamanho considerável. Para contornar este problema procedemos da seguinte forma: Geramos um estado absorvente em uma rede de tamanho bem inferior àquela que desejamos utilizar nas simulações; Posteriormente construí-

mos esta rede com réplicas da configuração da rede menor. Com a rede maior preenchida tornamos então o sítio central vazio e iniciamos as simulações. Foram consideradas 2.5×10^6 amostras independentes no caso unidimensional e 2×10^6 para duas dimensões.

Seguindo a proposta de Grassberger e de la Torre [16], consideramos que as quantidades de interesse dependem dos parâmetros t , Δ e \vec{x} , de acordo com as variáveis de escala x^2/t^ζ e $\Delta t^{1/\nu_\parallel}$, multiplicada por uma certa *potência* de t , Δ ou x^2 . No regime de escala, para grandes tamanhos de rede e tempos longos, a probabilidade condicional de encontrarmos um sítio vazio na posição \vec{x} , considerando que em $t = 0$ tínhamos apenas um sítio vazio em $x = 0$, ou seja, no centro da rede, é dada por [16]

$$\rho(\vec{x}, t) \approx t^{\eta-d\zeta/2} F\left(x^2/t^\zeta, \Delta t^{1/\nu_\parallel}\right), \quad (4.4)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema. De forma similar, consideramos que a probabilidade de sobrevivência $P_s(t)$ possa ser escrita como

$$P_s(t) \approx t^{-\delta} \varphi(\Delta t^{\nu_\parallel}), \quad (4.5)$$

que no ponto crítico reduz-se a $P_s(t) \approx t^{-\delta}$. A dependência do número médio de sítios vazios $\langle N_v(t) \rangle$ com relação ao tempo é obtida ao integrarmos a equação (4.4) sobre todo o espaço, ou seja,

$$\langle N_v(t) \rangle = \int t^{\eta-d\zeta/2} F\left(x^2/t^\zeta, \Delta t^{1/\nu_\parallel}\right) d^d x. \quad (4.6)$$

Se fizermos $a = x^2/t^\zeta$, $b = \Delta t^{1/\nu_\parallel}$ e escrevermos o elemento de volume em d dimensões como $d^d x = x^{d-1} dx$, teremos que

$$\langle N_v(t) \rangle = t^\eta \int a^{\frac{d}{2}-1} F(a, b) da, \quad (4.7)$$

o que nos permite concluir que

$$\langle N_v(t) \rangle \approx t^\eta \Phi(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}). \quad (4.8)$$

O comportamento da distância quadrática média com o tempo é obtido do cálculo do segundo momento da distribuição de probabilidades expresso pela equação (4.4), de modo que podemos escrever

$$R^2(t) = \frac{\int x^2 t^{\eta-d\zeta/2} F(x^2/t^\zeta, \Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) d^d x}{\int t^{\eta-d\zeta/2} F(x^2/t^\zeta, \Delta t^{1/\nu_{\parallel}}) d^d x}, \quad (4.9)$$

onde o denominador é a definição de $\langle N_v(t) \rangle$, já determinada na equação (4.8). Utilizando as mesmas mudanças de variáveis realizadas no caso anterior ficamos com

$$R^2(t) \approx t^\zeta \int a^{d/2} F(a, b) da, \quad (4.10)$$

que resulta em

$$R^2(t) \approx t^\zeta \Theta(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}). \quad (4.11)$$

Da forma das equações (4.5), (4.8) e (4.11) conclui-se que as quantidades de interesse possuem, no ponto crítico, as seguintes dependências temporais:

$$P_s(t) \approx t^{-\delta}, \quad (4.12)$$

$$\langle N_v(t) \rangle \approx t^\eta, \quad (4.13)$$

$$R^2(t) \approx t^\zeta. \quad (4.14)$$

Dessa maneira, os expoentes críticos δ , η e ζ , podem ser determinados a partir da inclinação da curva que, em escala log-log, apresentar comportamento linear. Esta reta também determina o valor crítico do parâmetro de controle y_A . Nas figuras (4.3) e (4.4)

mostramos os resultados do caso unidimensional para $T = 0.5$ e $T = 0.9$, respectivamente. Quando $T = 0.5$, as três retas em cada gráfico estão associadas, de baixo para cima, aos valores $y_A = 0.6435$, $y_A = 0.6436$ e $y_A = 0.6437$. O ponto crítico é indicado pelas retas centrais, cujas inclinações fornecem os expoentes $\delta = 0.164(5)$, $\eta = 0.308(3)$ e $\zeta = 1.263(2)$. Para $T = 0.9$ as retas representadas nos gráficos estão relacionadas aos valores $y_A = 0.69$, $y_A = 0.69205$ e $y_A = 0.693$. As inclinações das retas centrais nos dão $\delta = 0.162(4)$, $\eta = 0.313(3)$ e $\zeta = 1.262(4)$.

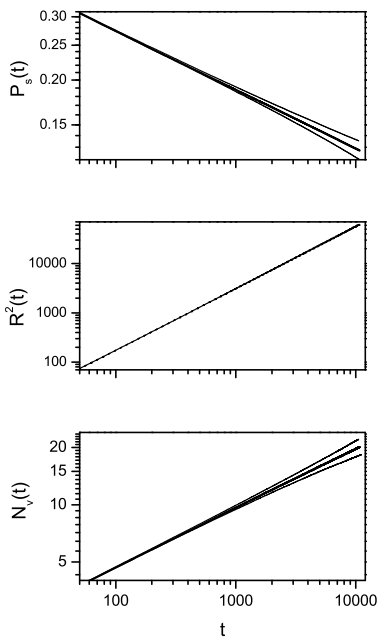


Figura 4.3: $P_s(t)$, $R^2(t)$ e $N_v(t)$ contra t em escala *log-log* no caso *unidimensional* e $T = 0.5$. As curvas estão associadas, de baixo para cima, aos valores $y_A = 0.6435$, $y_A = 0.6436$ e $y_A = 0.6437$. A linha central localiza o ponto crítico.

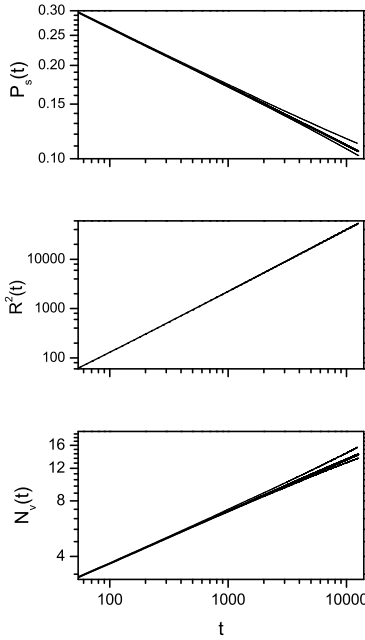


Figura 4.4: $P_s(t)$, $R^2(t)$ e $N_v(t)$ contra t em escala $\log\text{-}\log$ no caso unidimensional e $T = 0.9$. As curvas estão associadas, de baixo para cima, aos valores $y_A = 0.69$, $y_A = 0.69205$ e $y_A = 0.693$. A linha central localiza o ponto crítico.

Já nas figuras (4.5) e (4.6) mostramos os resultados do caso bidimensional com $T = 1.0$ e $T = 3.2$. Para $T = 1.0$ o ponto crítico é $y_{A_c} = 0.5283$, e os expoentes são $\delta = 0.472(6)$, $\eta = 0.234(7)$ e $\zeta = 1.116(7)$. As curvas abaixo e acima da reta central foram obtidas com $y_A = 0.528$ e $y_A = 0.5285$, respectivamente. Para $T = 3.2$ as curvas estão associadas aos valores $y_A = 0.898$, $y_{A_c} = 0.9$ e $y_A = 0.908$. As inclinações das retas centrais nos dão $\delta = 0.458(5)$, $\eta = 0.317(4)$ e $\zeta = 1.120(7)$.

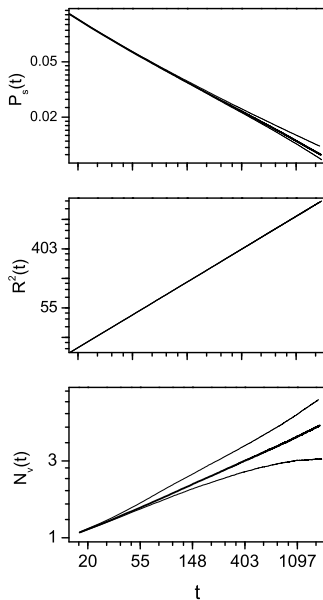


Figura 4.5: $P_s(t)$, $R^2(t)$ e $N_v(t)$ contra t em escala $\log\text{-}\log$ para o caso bidimensional com $T = 1.0$. As curvas estão associadas, de baixo para cima, aos valores $y_A = 0.528$, $y_A = 0.5283$ e $y_A = 0.5285$. A linha central localiza o ponto crítico.

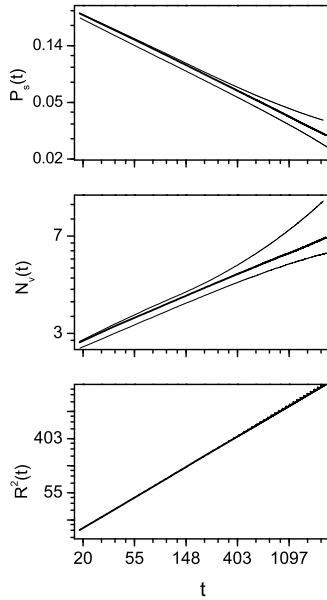


Figura 4.6: $P_s(t)$, $R^2(t)$ e $N_v(t)$ contra t em escala *log-log* para o caso bidimensional com $T = 3.2$. As curvas estão associadas, de baixo para cima aos valores $y_A = 0.898$, $y_A = 0.9$ e $y_A = 0.908$. A linha central localiza o ponto crítico.

Na tabela (4.2) mostramos os resultados para os casos uni- e bidimensional para todos os valores de T considerados. Os valores encontrados para os expoentes críticos dinâmicos nesta análise estão de acordo com os da classe de universalidade da percolação dirigida.

Estes expoentes críticos podem também ser determinados por meio do cálculo das inclinações locais das curvas. Nesse procedimento, calculamos a inclinação da reta delimitada pelos pontos $[t, P_s(t)]$ e $[mt, P_s(mt)]$, onde m é um número inteiro. Esta inclinação é dada por

T	$d = 1$		
	δ	η	ζ
0	0.160(3)	0.314(2)	1.260(1)
0.5	0.164(5)	0.308(3)	1.263(2)
0.9	0.162(4)	0.313(3)	1.262(4)
1.3	0.159(2)	0.311(2)	1.258(3)
1.33	0.158(3)	0.314(2)	1.260(2)
PD[53]	0.159464(6)	0.313686(8)	1.26523

T	$d = 2$		
	δ	η	ζ
0	0.47(1)	0.23(1)	1.12(1)
1.0	0.472(6.)	0.234(7)	1.116(7)
2.0	0.477(4)	0.230(2)	1.122(4)
3.0	0.437(8)	0.257(3)	1.147(5)
3.2	0.458(5)	0.217(4)	1.120(7)
PD[53]	0.451	0.230	1.13636

Tabela 4.2: *Expoentes críticos dinâmicos em uma e duas dimensões para diversos valores de T . Os valores obtidos estão de acordo com os da classe de universalidade da PD.*

$$-\delta(t) = \frac{\ln P(mt) - \ln P(t)}{\ln(mt) - \ln(t)}, \quad (4.15)$$

onde utilizamos $m = 2$ em nossos cálculos. As expressões para η e ζ seguem a mesma definição. Dessa forma, para tempos longos, podemos determinar os expoentes críticos mediante gráficos das inclinações locais contra $1/t$ e extrapolar os resultados para $t \rightarrow \infty$. Na figura (4.7) apresentamos os resultados para $T = 0.5$ no caso unidimensional. As curvas representadas estão associadas aos dados da figura (4.3). Extrapolando os dados da curva central para tempos longos estimamos que $\delta = 0.159(4)$, $\eta = 0.319(4)$ e $\zeta = 1.238(4)$. Na figura (4.8) mostramos as inclinações locais para $T = 1.0$ no caso bidimensional. Para esta situação encontramos $\delta = 0.446(4)$, $\eta = 0.246(5)$ e $\zeta = 1.142(7)$. As curvas estão relacionadas aos dados da figura (4.5). Os expoentes para estas temperaturas, bem como para as demais temperaturas da tabela (4.2), estão de acordo com aqueles valores obtidos na análise an-

terior e, conseqüentemente, de acordo com os expoentes da classe de universalidade da PD.

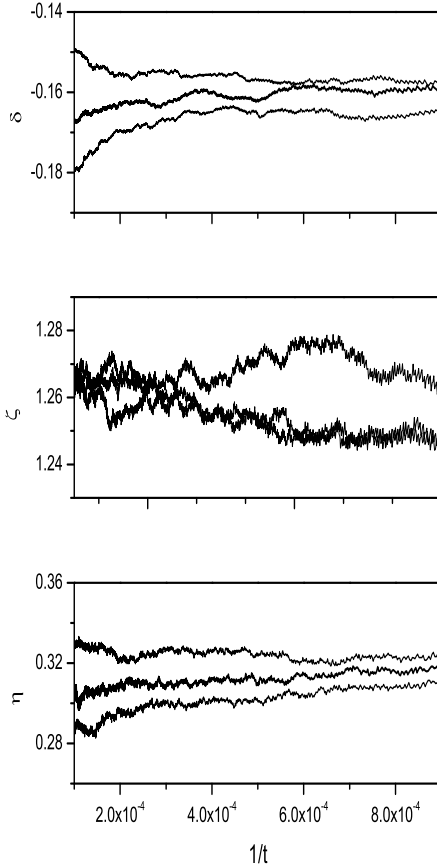


Figura 4.7: *Inclinações locais $\delta(t)$, $\zeta(t)$ e $\eta(t)$ para $T = 0.5$ no caso unidimensional. A linha central indica o ponto crítico.*

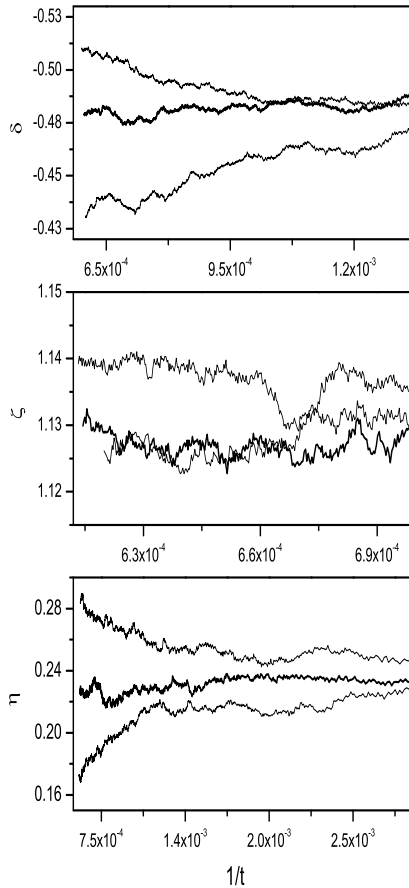


Figura 4.8: *Inclinações locais $\delta(t)$, $\zeta(t)$ e $\eta(t)$ para $T = 1.0$ no caso bidimensional. A linha central indica o ponto crítico.*

Os resultados desta seção foram obtidos a partir de uma condição inicial gerada pelas próprias regras dinâmicas do modelo. Queremos também saber se estes expoentes são sensíveis a alterações

na condição inicial. Em nosso caso, alterar a condição inicial significa utilizar diferentes concentrações de monômeros do tipo A e B . Antes, porém, estabeleceremos algumas relações universais entre os expoentes calculados até aqui.

4.3 Relações de escala entre os expoentes críticos

Com base na probabilidade condicional, expressa pela equação (4.4), podemos determinar algumas relações que conectam os expoentes críticos entre si. No regime em que $\Delta < 0$ ($y_A < y_{A_c}$), para t grande e constante, a densidade de sítios vazios evolui segundo

$$\rho(x, t) \approx e^{-x/\xi}, \quad (4.16)$$

onde $\xi \approx \Delta^{-\nu_\perp}$. Realizando novamente as mudanças de variáveis $a = x^2/t^\zeta$ e $b = \Delta t^{1/\nu_\parallel}$, e utilizando a equação (4.4), podemos escrever

$$F(a, b) \approx \exp \left[-\frac{a^{1/2} t^{\zeta/2}}{b^{-\nu_\perp} t^{\nu_\perp/\nu_\parallel}} \right] t^{-\eta+d\zeta/2}, \quad (4.17)$$

válida para $b < 0$ ($\Delta < 0$). Sendo t constante, ficamos com

$$F(a, b) \approx \exp \left[-C a^{\frac{1}{2}} b^{-\nu_\perp} \right], \quad (4.18)$$

onde C é uma constante positiva. Dessa forma, para que o comprimento de correlação ξ seja independente do tempo, os expoentes ζ , ν_\perp e ν_\parallel precisam estar relacionados por

$$\zeta = 2 \frac{\nu_\perp}{\nu_\parallel}. \quad (4.19)$$

Se considerarmos que, para tempos longos, a probabilidade de sobrevivência seja igual à densidade estacionária de sítios ativos

[16], i.e., $\lim_{t \rightarrow \infty} P_s(t) = \rho_{\text{estac.}}$, e utilizando que $\rho_{\text{estac.}} = \Delta^\beta$, poderemos escrever que

$$t^{-\delta} \varphi \left(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}} \right) \approx \Delta^\beta. \quad (4.20)$$

No limite $t \rightarrow \infty$ ficamos com

$$t^{-\delta} \Delta^\beta t^{\beta/\nu_{\parallel}} \approx \Delta^\beta, \quad (4.21)$$

que nos leva à relação

$$\delta = \frac{\beta}{\nu_{\parallel}}. \quad (4.22)$$

No regime em que $\Delta > 0$, e para x constante, a densidade de estados para uma amostra sobrevivente assume o valor de $\rho_{\text{estac.}}$ quando $t \rightarrow \infty$. Como a equação (4.4) é calculada com todas as amostras, devemos ter $\rho(x, t) \approx \rho_{\text{estac.}} \lim_{t \rightarrow \infty} P_s(t)$. Com isso, $\rho(x, t) \approx \Delta^{2\beta}$ e então

$$\Delta^{2\beta} \approx t^{\eta-d\zeta/2} (\Delta t^{1/\nu_{\parallel}})^{2\beta}, \quad (4.23)$$

que leva à relação de hiperescala

$$4\delta + 2\eta = d\zeta. \quad (4.24)$$

Como pode ser verificado, os expoentes da tabela (4.2) satisfazem a relação dada pela equação (4.24).

4.4 Sensibilidade à condição inicial

Os expoentes calculados até aqui foram obtidos de simulações que tinham como condição inicial configurações geradas pelas regras dinâmicas do modelo, que chamaremos de condições naturais do sistema. Calculamos expoentes críticos a partir de duas configurações iniciais diferentes para testar de que forma estes

expoentes são afetados ao iniciarmos as simulações com concentrações dos monômeros A e B arbitrárias. Ilustramos aqui esta análise com os resultados obtidos para a temperatura $T = 0.9$ no caso unidimensional.

4.4.1 Condição inicial: Aleatória

Nesta condição inicial preenchemos cada sítio da rede com monômeros A e B com igual probabilidade. Dessa forma, teremos uma concentração de monômeros A artificialmente alta quando comparada à concentração natural para $T = 0.9$. Na figura (4.9) mostramos as quantidades $P_s(t)$, $N_v(t)$ e $R^2(t)$ contra t . O valor crítico de y_A não é afetado, permanecendo igual a $y_{A_c} = 0.69205$. No entanto, as inclinações das linhas centrais nos dão $\delta = 0.076(3)$, $\eta = 0.402(4)$ e $\zeta = 1.248(6)$. Estes valores são diferentes daqueles da classe de universalidade da PD e não satisfazem a equação (4.24). Este fato interessante nos fez testar uma outra condição inicial.

4.4.2 Condição inicial: Somente monômeros B

Neste caso cobrimos a rede exclusivamente com monômeros do tipo B . Para a temperatura que estamos considerando aqui ($T = 0.9$), esta condição inicial está mais próxima de uma configuração natural do sistema do que aquela da seção anterior. Por esse motivo, esperamos que os expoentes apresentem valores mais próximos daqueles da classe de universalidade da PD. Na figura (4.10) estão os resultados obtidos para esta condição inicial. Também neste caso o valor crítico de y_A não é alterado. Os expoentes agora são $\delta = 0.182(6)$, $\eta = 0.286(4)$ e $\zeta = 1.250(4)$.

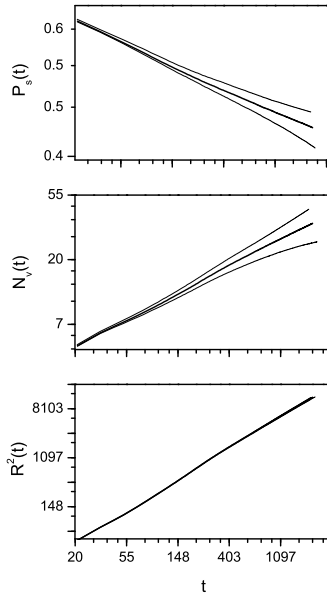


Figura 4.9: $P_s(t)$, $N_v(t)$ e $R^2(t)$ contra t no caso unidimensional e $T = 0.9$ com uma condição inicial aleatória. Os expoentes obtidos diferem significativamente daqueles da classe de universalidade da PD.

Apesar de também não estarem de acordo com os expoentes da classe de universalidade da PD, os valores encontrados estão bem mais próximos daquela classe se comparados aos obtidos de uma configuração inicial totalmente aleatória.

Como podemos verificar, a relação de hiperescala dada pela equação (4.24) também é violada para esta condição inicial. Somente quando as concentrações dos monômeros A e B são iguais àsquelas geradas pelas regras dinâmicas do modelo, os expoentes apresentam os mesmos valores da classe de universalidade da PD e satisfazem a equação (4.24). Para solucionar esta aparente vi-

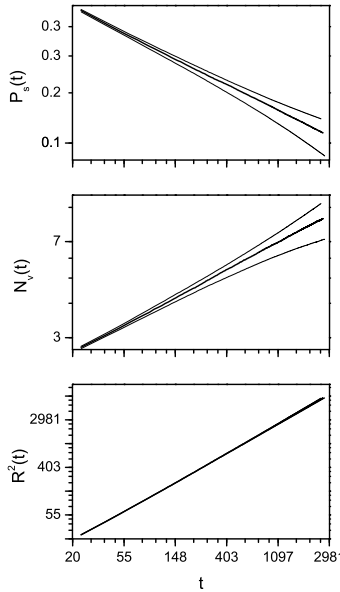


Figura 4.10: $P_s(t)$, $N_v(t)$ e $R^2(t)$ contra t no caso unidimensional e $T = 0.9$ com uma condição inicial em que a rede tem apenas monômeros do tipo B. Os expoentes obtidos diferem daqueles da classe de universalidade da PD.

olação da hipótese de escala, Mendes e outros [59] propuseram uma teoria de escala generalizada para o comportamento crítico dinâmico de sistemas que apresentam transição para estados absorventes múltiplos. Da mesma forma que para sistemas com estado absorvente único, assume-se que

$$\rho(x, t) \approx t^{\eta^* - d\zeta^*/2} F\left(x^2/t^{\zeta^*}, \Delta t^{1/\nu_{\parallel}^*}\right), \quad (4.25)$$

e

$$P_s(t) \approx t^{-\delta^*} \varphi\left(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}^*}\right), \quad (4.26)$$

onde * indica os expoentes dependentes da condição inicial. A dis-

tribuição estacionária, como antes, é dada por $\rho(x, t) \approx \Delta^\beta \lim_{t \rightarrow \infty} P_s(t)$. No entanto, não podemos mais considerar que $\lim_{t \rightarrow \infty} P_s(t) \approx \rho_{\text{estac.}}$, para qualquer condição inicial. Se assim fosse, teríamos $\delta^* \nu_{\parallel}^* = \beta$, implicando que os expoentes dependentes da condição inicial satisfazem a equação (4.24). Como isto não ocorre, então o expoente associado à probabilidade de sobrevivência quando $t \rightarrow \infty$ deve também depender da condição inicial, ou seja, $\lim_{t \rightarrow \infty} P_s(t) \approx \Delta^{\beta^*}$, com $\beta^* = \delta^* / \nu_{\parallel}^*$. O comportamento assintótico da densidade do parâmetro de ordem é então

$$\rho(x, t) \approx \Delta^{\beta + \beta^*}, \quad (4.27)$$

que conduz à relação generalizada de hiperescala

$$2 \left(1 + \frac{\beta}{\beta^*} \right) \delta^* + 2\eta^* = d\zeta^*, \quad (4.28)$$

onde β é o expoente do parâmetro de ordem da percolação dirigida. Assim, é necessário determinar o expoente β^* para verificar a relação (4.28). Apesar de podermos obter uma relação de escala válida para qualquer condição inicial, os expoentes críticos são consideravelmente diferentes dos da classe de universalidade da PD, variando de acordo com as concentrações de A e B . Um estudo mais detalhado destas características, bem como a verificação da relação generalizada de hiperescala, são um dos focos da continuidade do presente trabalho.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Analizamos nesta Tese o comportamento crítico de um modelo de reações catalíticas entre duas espécies de monômeros, A e B , onde são consideradas as energias de interações entre as espécies adsorvidas e a temperatura do catalisador. Empregamos neste estudo métodos de campo médio, nas aproximações de sítios e de pares, bem como simulações de Monte Carlo, em uma e duas dimensões.

Os resultados de campo médio mostraram a existência de uma transição de fases contínua entre um estado ativo, onde o parâmetro de ordem flutua próximo a um valor constante, e um estado absorvente, do qual o sistema não consegue escapar. Ao aumentarmos a temperatura do substrato observamos que o ponto crítico da transição depende da pressão parcial dos monômeros envolvidos no problema. Para cada valor T da temperatura, observamos diferentes concentrações dos monômeros das espécies A e B na configuração absorvente. Dessa maneira, o estado absorvente é caracterizado por diferentes concentrações das espécies A e B , cada um deles associado a um determinado valor de

temperatura. Além disso, constatamos a existência de uma temperatura limite, acima da qual não ocorrem mais transições de fases, independentemente do valor do parâmetro de controle y_A , que representa a pressão parcial dos monômeros do tipo A.

As simulações de Monte Carlo nos permitiram localizar com maior precisão o valor crítico de y_A e analisar detalhadamente o comportamento do sistema na criticalidade. Inicialmente realizamos simulações dos estados estacionários para calcular os expoentes estáticos β e ν_{\perp} . Os valores obtidos estão em concordância com os expoentes da classe de universalidade da Percolação Dirigida (PD). Nossa primeira estimativa para esses expoentes foi obtida diretamente da razão β/ν_{\perp} , calculada a partir de uma análise de escala de tamanho finito. Como esta razão apresentou, para todas as temperaturas T que consideramos, valor semelhante ao da classe de universalidade da PD, utilizar valores próximos aos desta classe tornou-se então uma boa tentativa inicial. Esta análise foi complementada com o cálculo de diversas razões entre momentos do parâmetro de ordem em uma dimensão. Este procedimento é muito interessante na medida em que podemos caracterizar o comportamento crítico de modelos de muitas partículas interagentes sem a necessidade de calcularmos todos os expoentes críticos. Os valores críticos de y_A obtidos a partir desse procedimento estão em concordância com aqueles determinados da análise associada ao parâmetro de ordem. Os valores das razões entre os momentos do parâmetro de ordem são similares aos do processo de contato[55]. Verificamos que as propriedades críticas estacionárias de nosso modelo não são afetadas pelo valor da temperatura T .

Investigamos também propriedades dependentes do tempo. Partindo de uma condição inicial de uma rede completamente vazia e esperando o tempo necessário para que uma determi-

nada amostra entrasse em seu estado absorvente, determinamos o expoente crítico dinâmico z . A exemplo das simulações para os estados estacionários, o expoente z não depende de T e possui valores de acordo com os da classe de universalidade da PD. Empregamos ainda uma análise baseada na propagação de atividade. Neste caso, tomando-se como condição inicial uma rede totalmente preenchida, exceto por um sítio central vazio, estudamos de que forma algumas propriedades evoluem no tempo. A partir deste comportamento temporal, pudemos determinar os expoentes δ , η e ζ . Verificamos que estes expoentes dependem da condição inicial do sistema. Ao iniciarmos a simulação com uma condição inicial gerada pelo próprio sistema, os valores dos expoentes críticos são os mesmos da PD, e respeitam a relação de hiperescala $4\delta + 2\eta = d\zeta$, em uma e duas dimensões. No entanto, se iniciarmos a simulação com concentrações de monômeros A e B diferentes das concentrações naturais do sistema, os expoentes não mais apresentam valores em concordância com os da PD, deixando também de seguir a relação de hiperescala citada acima. Isto ocorre devido à premissa de que, no caso de modelos que respeitam a simetria de reversão temporal, os expoentes ligados à densidade estacionária de estados β e à probabilidade estacionária de sobrevivência β' são iguais. Em nosso caso, e em outros modelos considerados na literatura com diversos estados absorventes, isto só é verdade se iniciarmos as simulações com uma configuração natural do sistema em questão. Para outras configurações, é necessário determinar o expoente β' e relacioná-lo aos demais expoentes por meio de uma relação de hiperescala apropriada.

Pretendemos dar continuidade a este trabalho inicialmente calculando de forma direta o expoente ligado ao tempo de correlação ν_{\perp} e também o expoente β' , de forma a termos um quadro mais completo acerca das características associadas às transições con-

tínuas entre estados ativos e absorventes pelas quais o modelo por nós estudado passa. Posteriormente, desejamos incluir nas regras de evolução do modelo algum processo de natureza difusiva. A inclusão desta nova particularidade pode dar origem a um comportamento crítico diferente daquele da PD, haja vista as diferenças existentes entre o comportamento crítico do processo de contato de pares com e sem difusão [60]. Outros detalhes importantes, não levados em consideração nesta Tese, referem-se a processos onde difusão e reação envolvem outras camadas do catalisador.

Transições de fases em sistemas fora do equilíbrio se apresenta como um campo muito promissor no contexto da mecânica estatística. A ausência de um formalismo fechado, ao estilo dos ensembles de Gibbs, torna a solução de modelos específicos uma atividade extremamente necessária, pois a partir de seus resultados pode-se propor conjuntos de regras que contribuam para que enxerguemos diversos sistemas dentro de um cenário mais amplo, como a conjectura da Percolação Dirigida, por exemplo. A recente determinação [27] experimental de um grande conjunto de expoentes críticos na classe de universalidade da PD destaca a importância dos estudos desenvolvidos nesta direção. A semelhança entre os expoentes obtidos experimentalmente e os calculados para modelos puramente geométricos, como a PD, constitui-se em uma grande motivação para o estudo de transições de fases em sistemas fora do equilíbrio.

Apêndice A

Taxas de transições na aproximação de pares

Este apêndice destina-se a apresentar o cálculo das taxas de transições obtidas na aproximação de pares para os casos uni- e bidimensional. As transições associadas a cada uma das taxas estão apresentadas na tabela (2.1). Em todos os casos, as probabilidades de adsorção são dadas por $\alpha_i = 2 [1 + e^{-\Delta E_i/k_B T}]^{-1}$ e $\Delta E_i = -i\varepsilon$, com $i = 2, 3, 4, 5$.

A.1 Rede unidimensional

Para facilitar o entendimento do cálculo realizado, utilizaremos a figura (A.1) como guia para identificar a posição de cada monômero. As adsorções ocorrem no par central $j - k$, utilizado como referência para as possíveis transições. Seguindo a sequência da tabela (2.1), temos as seguintes taxas:



Figura A.1: Rede linear mostrando o par central de referência $j - k$ e seus vizinhos.

1. $vv \rightarrow vA$: Para este processo ocorrer, é necessário que um monômero A seja escolhido para a próxima tentativa de adsorção, o que ocorre com probabilidade y_A . Este monômero deve encontrar o par central $j - k$ vazio, o que acontece com probabilidade p_{vv} . Devemos então analisar a configuração do par central. Se i e l estiverem vazios, então A ficará adsorvido com probabilidade igual a 1. Se tivermos A ou B em i ou l , então devemos calcular a probabilidade de adsorção α correspondente a cada situação. Assim, a taxa T_1 é dada por

$$T_1 = y_A p_{vv} \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) + \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \alpha_2 \right]. \quad (\text{A.1})$$

2. $vv \rightarrow vB$: Situação semelhante ao caso anterior, com um monômero do tipo B sendo adsorvido. Como B não reage com B , quando tivermos um monômero B na posição l , a probabilidade de adsorção será igual a 1. Desta forma

$$T_2 = y_B p_{vv} \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \alpha_2 \right]. \quad (\text{A.2})$$

3. $vA \rightarrow vv$: Para esta transição um monômero A ou B deverá ser adsorvido no sítio vazio do par central ou no sítio de posição l . No caso de uma adsorção em l devemos levar em conta a probabilidade condicional de que este sítio esteja vazio dado que k contenha A (p_{vA}/p_A), e também as possíveis configurações do sítio m , que pode estar vazio ou ocupado por A ou B . As reações ocorrem com probabilidade $(1 - \alpha_i)$. A taxa T_3 é então dada por

$$\begin{aligned}
T_3 = & y_{AP}p_{vA} \left(1 + \frac{p_{vA}}{p_A}\right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v}\right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v}\right) (1 - \alpha_3) \right] + \\
& + y_{BP}p_{vA} \left(1 + \frac{p_{vA}}{p_A}\right) \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v}\right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA}}{p_v}\right) (1 - \alpha_3) \right] \quad (\text{A.3})
\end{aligned}$$

4. $vB \rightarrow vv$: Situação semelhante à anterior, com a diferença de que consideramos apenas a possibilidade de que um monômero A seja adsorvido no sítio vazio do par central ou em l . Levando-se em conta todas as considerações aplicadas acima, podemos escrever que

$$T_4 = y_{AP}p_{vB} \left(1 + \frac{p_{vB}}{p_B}\right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v}\right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v}\right) (1 - \alpha_3) \right]. \quad (\text{A.4})$$

5. $vB \rightarrow BB$: Aqui temos a adsorção de um monômero B no par central. Levando-se em conta as ocupações possíveis do sítio i obtemos

$$T_5 = y_{BP}p_{vB} \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v}\right) + \left(\frac{p_{vA}}{p_v}\right) \alpha_2 \right]. \quad (\text{A.5})$$

6. $BB \rightarrow vB$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $BB \rightarrow Bv$. Para que o monômero B deixe a rede é necessário que um monômero A seja adsorvido em l . Devemos considerar também que o sítio m pode estar vazio, ocupado por A ou por B . Com isso,

$$T_6 = y_{AP}p_{BB} \left(\frac{p_{vB}}{p_B}\right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v}\right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v}\right) (1 - \alpha_3) \right]. \quad (\text{A.6})$$

7. $vA \rightarrow BA$: Agora um monômero B deve ser adsorvido no sítio vazio do par central. Levando-se em conta as possíveis configurações do sítio i , temos que

$$T_7 = y_{BP}p_{vA} \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v}\right) \alpha_2 + \left(\frac{p_{vA}}{p_v}\right) \alpha_3 \right]. \quad (\text{A.7})$$

8. $vA \rightarrow AA$: Semelhante à situação anterior, agora com um

monômero A sendo adsorvido no sítio vazio do par central. Dessa maneira,

$$T_8 = y_{APvA} \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \alpha_2 + \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \alpha_3 \right]. \quad (\text{A.8})$$

9. $BA \rightarrow vA$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $BA \rightarrow Av$. Para que o monômero B reaja e deixe a rede, um monômero A deve ser adsorvido em l . Considerando que o sítio m pode estar vazio, ocupado por A ou B , temos então que

$$T_9 = y_{APBA} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) \right]. \quad (\text{A.9})$$

10. $AA \rightarrow vA$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $AA \rightarrow Av$. Um monômero A ou B deve ser adsorvido no sítio l . Assim, levando-se em conta as possíveis ocupações do sítio m , podemos escrever que

$$\begin{aligned} T_{10} = & y_{APAA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) \right] + \\ & + y_{BPAA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

11. $BA \rightarrow Bv$: Um monômero A ou B deve ser adsorvido no sítio l . Podemos então escrever, considerando as possíveis configurações do sítio m , que

$$\begin{aligned} T_{11} = & y_{APBA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) \right] + \\ & + y_{BPBA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) (1 - \alpha_2) + \frac{1}{2} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

12. $vB \rightarrow BA$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade que a transição $vB \rightarrow AB$. Dessa forma, levando-se em consideração as ocupações possíveis do sítio i , temos então

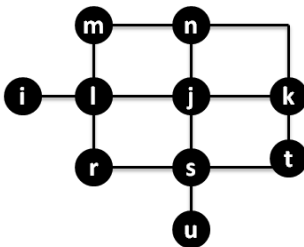


Figura A.2: O par central de referência $j - k$ e todos os seus vizinhos relevantes para o cálculo das taxas de transições.

$$T_{12} = y_A p_{vB} \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \alpha_2 + \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) \alpha_3 \right]. \quad (\text{A.12})$$

A.2 Rede bidimensional

No caso bidimensional devemos lidar com um número maior de vizinhos do par central e, conseqüentemente, um maior número de possibilidades de configurações. Na figura (A.2) mostramos o par central $j - k$ e todos os sítios relevantes no cálculo das taxas aqui consideradas.

1. $vv \rightarrow vA$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $vv \rightarrow Av$, para a qual a taxa T_1 será calculada. Assim como no caso unidimensional, devemos contabilizar todas as possíveis configurações dos sítios primeiros vizinhos do sítio j . A taxa T_1 será dada então dada por

$$T_1 = y_A p_{vv} \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 + 3 \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \alpha_2 + \right.$$

$$+ 3 \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \alpha_3 + \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 \alpha_4 \Big]. \quad (\text{A.13})$$

2. $vv \rightarrow vB$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $vv \rightarrow Bv$. Devemos considerar as mesmas configurações do caso anterior, agora para a adsorção de um monômero do tipo B . Assim,

$$\begin{aligned} T_2 = & y_B p_{vv} \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 + 3 \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \alpha_2 + \right. \\ & \left. + 3 \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \alpha_3 \right]. \quad (\text{A.14}) \end{aligned}$$

3. $vA \rightarrow vv$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $Av \rightarrow vv$. Assim, para que a reação seja possível, um monômero A ou B deve ser adsorvido no sítio vazio do par central ou nos sítios n , l ou s . Considerando todas as possíveis configurações e probabilidades de reações, temos que

$$\begin{aligned} T_3 = & 4 \left\{ y_{AP_{vA}} \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right] + \right. \\ & \left. + y_{BP_{vA}} \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right] \right\}. \quad (\text{A.15}) \end{aligned}$$

4. $vB \rightarrow vv$: A exemplo do caso anterior, esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $Bv \rightarrow vv$. Um monômero A deve ser adsorvido no sítio vazio do par central ou ainda nos sítios n , l ou s . Quando A é adsorvido no par central,

a taxa relativa a este processo é dada por

$$\begin{aligned}
 T_{41} = & y_{APvB} \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right] \quad (\text{A.16})
 \end{aligned}$$

Quando consideramos A sendo adsorvido na vizinhança de B , vemos que estes três sítios são simétricos, possuindo as mesmas configurações de T_{41} . Assim, a taxa associada a esse processo será

$$T_{42} = 3y_{APvB} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \frac{T_{41}}{y_{APvB}}. \quad (\text{A.17})$$

Como $T_4 = T_{41} + T_{42}$, temos

$$T_4 = T_{41} \left(1 + 3 \frac{p_{vB}}{p_v} \right). \quad (\text{A.18})$$

5. $vB \rightarrow BB$: Este processo consiste de uma adsorção de B no sítio vazio do par central. Considerando novamente todas as possibilidades de configurações para os sítios vizinhos, ficamos com

$$\begin{aligned}
 T_5 = & y_{BPvB} \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 + 3 \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \alpha_2 + \right. \\
 & \left. + 3 \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \alpha_3 + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3 \alpha_4 \right]. \quad (\text{A.19})
 \end{aligned}$$

6. $BB \rightarrow vB$: Aqui não podemos considerar todos os sítios vizinhos do monômero B à esquerda no par central como sendo simétricos. As taxas de transições quando A é adsorvido em n ou s serão iguais, mas quando for adsorvido em l teremos uma taxa diferente. Devemos também levar em conta todas as con-

figurações para a existência dos pares Bv e BA nos sítios k e t . Quando A for adsorvido em n ou s encontramos

$$\begin{aligned}
 T_{61} = & 2y_{APBB} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left\{ \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_2) + \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BB} + p_{BA}}{p_B} \right) + \right. \right. \\
 & + \left. \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) \right] (1 - \alpha_3) + \left[\frac{1}{3} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_B} \right)^2 + \right. \\
 & + \left. \frac{2}{3} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{BB} + p_{BA}}{p_B} \right) (1 - \alpha_4) \right] + \\
 & \left. + \left[\frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA} + p_{BB}}{p_B} \right) (1 - \alpha_5) \right] \right\}. \quad (\text{A.20})
 \end{aligned}$$

Quando A for adsorvido em l teremos

$$\begin{aligned}
 T_{62} = & y_{APBB} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right]. \quad (\text{A.21})
 \end{aligned}$$

A taxa para este processo será então dada por

$$T_6 = T_{61} + T_{62}. \quad (\text{A.22})$$

7. $vA \rightarrow BA$: Este processo caracteriza-se pela adsorção de um monômero B no sítio vazio do par central. Levando-se em conta as possíveis ocupações dos sítios primeiros vizinhos do sítio vazio, encontramos que

$$\begin{aligned}
 T_7 = & y_{BPvA} \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 \alpha_2 + 3 \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \alpha_3 + \right. \\
 & \left. + 3 \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \alpha_4 + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3 \alpha_5 \right]. \quad (\text{A.23})
 \end{aligned}$$

8. $vA \rightarrow AA$: Mesmas considerações do caso anterior, agora

com um monômero A sendo adsorvido. Assim,

$$T_7 = y_A p_{vA} \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 \alpha_2 + 3 \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \alpha_3 + \right. \\ \left. + 3 \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \alpha_4 + \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 \alpha_5 \right]. \quad (\text{A.24})$$

9. $BA \rightarrow vA$: Para este processo devemos aplicar as mesmas considerações utilizadas para o cálculo da taxa T_6 . Com isso, ao termos um monômero A sendo adsorvido em n ou s , teremos

$$T_{91} = 2y_{APBA} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left\{ \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_2) \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA} + p_{AA}}{p_A} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) \right] (1 - \alpha_3) + \left[\frac{1}{3} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2}{3} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{AA} + p_{BA}}{p_A} \right) \right] (1 - \alpha_4) + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA} + p_{AA}}{p_A} \right) (1 - \alpha_5) \right\}. \quad (\text{A.25})$$

Quando A é adsorvido em l temos que

$$T_{92} = y_{APBA} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) + \right. \\ \left. + \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right], \quad (\text{A.26})$$

e a taxa para este processo será

$$T_9 = T_{91} + T_{92}. \quad (\text{A.27})$$

10. $AA \rightarrow vA$: Para que esta transição ocorra é necessário que um monômero A ou B seja adsorvido em n , s ou l . Tratamos separadamente cada uma das quatro taxas. Inicialmente, quando

um monômero A é adsorvido em n ou s , temos

$$\begin{aligned}
 T_{101} &= 2y_A p_{AA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left\{ \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_2) \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA} + p_{AA}}{p_A} \right) + \right. \right. \\
 &+ \left. \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) \right] (1 - \alpha_3) + \left[\frac{1}{3} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \right. \\
 &+ \left. \frac{2}{3} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{AA} + p_{BA}}{p_A} \right) \right] (1 - \alpha_4) + \\
 &+ \left. \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA} + p_{AA}}{p_A} \right) (1 - \alpha_5) \right\}. \tag{A.28}
 \end{aligned}$$

Quando um monômero B cai em n ou s , ficamos com

$$\begin{aligned}
 T_{102} &= 2y_B p_{AA} \left\{ \left(\frac{p_{vA} + p_{BA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{vv}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_2) + \right. \\
 &+ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p_{AA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{BA}}{p_A} \right) \right] (1 - \alpha_3) + \\
 &+ \frac{1}{3} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left[2 \left(\frac{p_{AA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{BA}}{p_A} \right) \right] (1 - \alpha_4) + \\
 &+ \left. \frac{1}{4} \left(\frac{p_{AA}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_5) \right\}. \tag{A.29}
 \end{aligned}$$

Para A sendo adsorvido em l temos

$$\begin{aligned}
 T_{103} &= y_A p_{AA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) + \right. \\
 &+ \left. \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right]. \tag{A.30}
 \end{aligned}$$

Quando temos B sendo adsorvido em l , a taxa correspondente é dada por

$$\begin{aligned}
T_{104} &= y_{APAA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \right. \\
&+ \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_3) + \\
&+ \left. \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right]. \quad (\text{A.31})
\end{aligned}$$

Dessa maneira, a taxa para esta transição pode ser escrita como

$$T_{10} = T_{101} + T_{102} + T_{103} + T_{104}. \quad (\text{A.32})$$

11. $BA \rightarrow Bv$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $AB \rightarrow vB$. A exemplo do que foi feito para o cálculo da taxa T_{10} devemos considerar quatro diferentes situações. Quando um monômero A for adsorvido nos sítios n ou s teremos

$$\begin{aligned}
T_{111} &= 2y_{APBA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left\{ \left(\frac{p_{vB}}{p_A} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_2) \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA} + p_{BB}}{p_B} \right) + \right. \right. \\
&+ \left. \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) \right] (1 - \alpha_3) + \left[\frac{1}{3} \left(\frac{p_{vB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \right. \\
&+ \left. \frac{2}{3} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{BB} + p_{BA}}{p_B} \right) \right] (1 - \alpha_4) + \\
&+ \left. \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{BA} + p_{BB}}{p_B} \right) (1 - \alpha_5) \right\}. \quad (\text{A.33})
\end{aligned}$$

Para a adsorção de um monômero B em n ou s encontramos

$$\begin{aligned}
T_{112} &= 2y_{BPBA} \left\{ \left(\frac{p_{vB} + p_{BB}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{vv}}{p_B} \right)^2 (1 - \alpha_2) + \right. \\
&+ \left. \left[\frac{1}{2} \left(\frac{p_{BA}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{BB}}{p_B} \right) \right] (1 - \alpha_3) + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left[2 \left(\frac{p_{BA}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) + \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vB} + p_{BB}}{p_B} \right) \right] (1 - \alpha_4) + \\
& + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{BA}}{p_B} \right) \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_5) \left. \right\}. \quad (\text{A.34})
\end{aligned}$$

Na situação em que um monômero A é adsorvido no sítio l , encontramos

$$\begin{aligned}
T_{113} & = y_{APBA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right) (1 - \alpha_3) + \right. \\
& + \left. \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right]. \quad (\text{A.35})
\end{aligned}$$

Finalmente, quando um monômero B chega à rede, as reações ocorrem segundo a taxa

$$\begin{aligned}
T_{114} & = y_{APBA} \left(\frac{p_{vA}}{p_A} \right) \left[\left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_2) + \frac{3}{2} \left(\frac{p_{vA}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_3) + \right. \\
& + \left. \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 (1 - \alpha_4) + \frac{1}{4} \left(\frac{p_{vA} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 (1 - \alpha_5) \right], \quad (\text{A.36})
\end{aligned}$$

de modo que a taxa total para este processo fica dada por

$$T_{11} = T_{111} + T_{112} + T_{113} + T_{114}. \quad (\text{A.37})$$

12. $vB \rightarrow AB$: Esta transição ocorre com a mesma probabilidade da transição $Bv \rightarrow BA$. Considerando a adsorção de um monômero A e as possíveis ocupações dos sítios vizinhos do par central, encontramos

$$\begin{aligned}
T_{12} & = y_{APvB} \left[\left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^3 \alpha_2 + 3 \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right)^2 \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right) \alpha_3 + \right. \\
& + \left. 3 \left(\frac{p_{vv}}{p_v} \right) \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 \alpha_4 + \left(\frac{p_{vB} + p_{vA}}{p_v} \right)^3 \alpha_5 \right]. \quad (\text{A.38})
\end{aligned}$$

Referências Bibliográficas

- [1] W. Greiner, L. Neise e H. Stöcker, *Thermodynamics and statistical mechanics* - Springer Verlag, New York (1995).
- [2] J. W. Gibbs, *The elementary principles in statistical mechanics* - Scribner, New York (1902).
- [3] C. Cercignani, *Ludwig Boltzmann: The man who trusted atoms* - Oxford University Press, New York (1998).
- [4] T. Tomé e M. J. de Oliveira, *Dinâmica estocástica e irreversibilidade* - Edusp, São Paulo (2001).
- [5] E. T. Harris, *Ann. Probab.* **2**, 969 (1974).
- [6] D. Chowdhury, L. Santen, e A. Schadschneider, *Phys. Rep.* **329**, 199 (2000).
- [7] R. M. Ziff, E. Gulari e Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2553 (1986).
- [8] M. Henkel, H. Hinrichsen e S. Lübeck, *Non-equilibrium phase transitions, vol.1: Absorbing phase transitions* - Springer, Bristol (2008).
- [9] S. R. Broadbent e J. M. Hammersley, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **53**, 629 (1957).

-
- [10] D. Mollison, *J. Roy. Stat. Soc. B* **39**, 283 (1977).
- [11] R. A. Blythe e A. J. McKane, *J. Stat. Mech.* P07018 (2007).
- [12] B. Drossel e F. Schwabl, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 11 (1992).
- [13] E. V. Albano, *J. Phys. A* **27**, L881 (1994).
- [14] J. W. Essam, *Rep. Prog. Phys.* **43**, 833 (1980).
- [15] S. Lübeck, *Int. J. Mod. Phys. B* **18**, 3977 (2004).
- [16] P. Grassberger e A. de La Torre, *Ann. Phys.* **122**, 373 (1979).
- [17] S. S. Manna, *J. Phys. A* **24**, L363 (1991).
- [18] I. Jensen, *J. Phys. A: Math. Gen.* **29**, 7013 (1996).
- [19] P. Grassberger e Y. Zhang, *Physica A* **224**, 169 (1996).
- [20] C. A. Voigt e R. M. Ziff, *Phys. Rev. E* **56**, R6241 (1997).
- [21] E. Domany e W. Kinzel, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 311 (1984).
- [22] I. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1465 (1993).
- [23] J. F. F. Mendes, R. Dickman, M. Henkel e M. C. Marques, *J. Phys. A Math. Gen.* **27**, 3019 (1994).
- [24] H. Hinrichsen, R. Levi, D. Mukamel e A. Politi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2710 (1997).
- [25] P. Grassberger, *Z. Phys. B* **47**, 365 (1982).
- [26] K. A. Takeuchi, M. Kuroda, H. Chaté e M. Sano, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 234503 (2007).
- [27] K. A. Takeuchi, M. Kuroda, H. Chaté e M. Sano, *Phys. Rev. E* **80**, 051116 (2009).

- [28] J. Hagen, *Industrial Catalysis* - Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [29] I. Chorkendorff e J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* - Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [30] C. A. Voigt e R. M. Ziff, Phys. Rev. E **56**, R6241 (1997).
- [31] I. Jensen, H. C. Fogedby e R. Dickman, Phys. Rev. A **41**, 3411 (1990).
- [32] W. Ewans e M. S. Miesch, Phys. Rev. Lett. **66**, 833 (1991).
- [33] E. V. Albano, Surf. Sci. **306**, 240 (1994).
- [34] G. L. Hoenicke e W. Figueiredo, Phys. Rev. E **62**, 6216 (2000).
- [35] R. M. Ziff e K. Fichthorn, Phys. Rev. B **34**, 2038 (1986).
- [36] P. Meakin e D. J. Scalapino, J. Chem. Phys. **87**, 731 (1987).
- [37] T. Aukrust, D. A. Browne, e I. Webman, Phys. Rev. A **41**, 10 (1990).
- [38] E. C. da Costa e W. Figueiredo, J. Chem. Phys. **117**, 331 (2002).
- [39] E. C. da Costa e W. Figueiredo, Braz. J. Phys. **33**, 487 (2003).
- [40] M. H. Kim e H. Park, Phys. Rev. Lett. **73**, 2579 (1994).
- [41] H. Park, M. H. Kim e H. Park, Phys. Rev. E **52**, 5664 (1995).
- [42] R. A. Monetti, Phys. Rev. E **58**, 144 (1998).
- [43] V. S. Leite, e W. Figueiredo, Phys Rev. E **66**, 46102 (2002).

-
- [44] D. Gangopadhyay, B. N. Ganguly, T. Mukherjee, e B. Dutta-Roy, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 161 (2000).
- [45] D. Dumitriu, A. R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P. E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, e V. I. Pârvulescu, *Appl. Catal. B: Environmental* **25**, 83 (2000).
- [46] D. Gangopadhyay e B. N. Ganguly, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 513 (2003).
- [47] M. F. de Andrade e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **81**, 021114 (2010).
- [48] K. D. Machado, *Equações diferenciais aplicadas à física* - Editora UEPG, Ponta Grossa (2000).
- [49] A. G. Dickman, B. C. S. Grandi, W. Figueiredo, e R. Dickman, *Phys. Rev. E* **59**, 6361 (1999).
- [50] D. P. Landau e K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* - Cambridge University Press, New York (2000).
- [51] H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena* - Clarendon Press, Oxford (1971).
- [52] M. E. Fisher e M. N. Barber, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 23 (1972).
- [53] H. Hinrichsen, *Adv. Phys.* **49**, 815 (2000).
- [54] K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 693 (1981).
- [55] R. Dickman e J. K. L. da Silva, *Phys. Rev. E* **58**, 4 (1998).
- [56] V. S. Leite, G. L. Hoenicke, e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **64**, 036104 (2001).

-
- [57] R. Dickman and J. Marro, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models* - Cambridge University Press, New York (1999).
- [58] I. Jensen and R. Dickman, Phys. Rev. E **48**, 3 (1993).
- [59] J. F. F. Mendes, R. Dickman, M. Henkel, e M. Ceu Marques, J. Phys. A: Math. Gen. **27**, 3019 (1994).
- [60] M. Henkel e H. Hinrichsen, J. Phys. A: Math.Gen. **37**, R117 (2004).