

O estudo das transições de fase em sistemas fora do equilíbrio tem despertado o interesse da comunidade científica e vem crescendo progressivamente nos últimos anos, devido à sua aplicação em vários sistemas complexos, incluindo catálise heterogênea. Um modelo de catálise heterogênea bem conhecido e usado para estudar transições de fases é o modelo de reação monômero monômero, descrito pela reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \rightarrow AB_{(g)}$. Este modelo de reação catalítica exibe uma transição de fase de primeira ordem no ponto $y_B = 1/2$, onde y_B representa a probabilidade do monômero B chegar à superfície do catalisador. Se $y_B > 1/2$ o sistema evolui para uma rede saturada de monômeros do tipo B, e se $y_B < 1/2$ o sistema evolui para uma rede envenenada por A. Somente para $y_B = 1/2$ o sistema exibe um estado estacionário ativo, no qual a reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \rightarrow AB_{(g)}$ ocorre indefinidamente. Estudamos, neste presente trabalho, o comportamento crítico estático deste modelo de reação em uma superfície catalítica unidimensional, e atribuímos ao monômero B uma taxa de dessorção α . Usamos a aproximação de campo médio ao nível de sítios e pares independentes, bem como simulações de Monte Carlo, e encontramos uma mudança no tipo de transição: de uma transição de primeira ordem para uma transição de fase contínua. Esta transição de fase ocorre entre um estado absorvente, no qual a rede é saturada por monômeros do tipo A, e um estado ativo, no qual a reação acontece entre dois monômeros indefinidamente. Encontramos que o ponto crítico (y_{Bc}) depende do valor de α , e um diagrama de fases que separa a fase saturada da fase ativa foi obtido. Os expoentes críticos estáticos β e ν_{\perp} foram obtidos através da análise de escala de tamanho finito, confirmando a conjectura de Grassberger. Também foram obtidos os expoentes críticos dinâmicos z e ν .

Orientador: Edgard Pacheco Moreira de Amorim

Coorientador: Edio Cunha da Costa

Joinville, 2016

ANO
2016

FLÁVIO ROBERTO RUSCH - COMPORTAMENTO CRÍTICO DO MODELO DE
REAÇÃO MONÔMERO-MONÔMERO COM TAXA DE DESSORÇÃO



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMPORTAMENTO CRÍTICO DO MODELO DE REAÇÃO MONÔMERO-MONÔMERO COM TAXA DE DESSORÇÃO

FLÁVIO ROBERTO RUSCH

JOINVILLE, 2016

FLÁVIO ROBERTO RUSCH

COMPORTAMENTO CRÍTICO DO MODELO DE REAÇÃO
MONÔMERO-MONÔMERO COM TAXA DE DESSORÇÃO

Trabalho de Conclusão apresentado ao curso de Pós-graduação em Física do Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Estadual de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Edgard Pacheco
Moreira Amorim

Co-orientador: Edio Cunha da
Costa

JOINVILLE - SC

2016

R951c

Rusch, Flávio Roberto

Comportamento crítico do modelo de reação monômero-monômero com taxa de dessorção / Flávio Roberto Rusch . – 2016.

61 p. : il. ; 21 cm

Orientador: Edgard Pacheco Moreira Amorim

Coorientador: Edio Cunha da Costa

Bibliografia: p. 45-46.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2016.

1. Física. 2. Modelo de reação monômero-monômero. 3 Transição de fase. 4. Percolação Dirigida. I. Amorim, Edgard Pacheco Moreira. II. Costa, Edio Cunha da. III. Universidade do Estado de Catarina. Programa de Pós- Graduação em Física. IV. Título.

CDD 530 – 23.ed.

FLÁVIO ROBERTO RUSCH

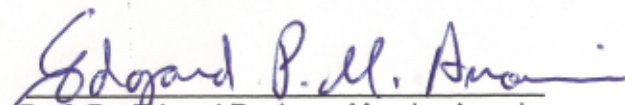
COMPORTAMENTO CRÍTICO DO MODELO DE REAÇÃO

MONÔMERO-MONÔMERO COM TAXA DE DESORÇÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Física como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física na área de concentração "Física".

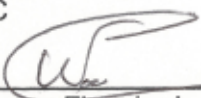
Banca Examinadora

Orientador:


Prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim
CCT/UDESC

Membros


Prof. Dr. Daniel Vieira
CCT/UDESC


Prof. Dr. Wagner Figueiredo
UFSC

Joinville, SC, 04 de março de 2016.

Aos meus pais Lúcia Maria
Rusch e Osmar Rusch, pelo
amor que me dedicam e cujo
exemplo me inspiram. À
Jaqueline Kinder, minha es-
posa, cuja presença faz meu
coração mais leve e forte nas
dificuldades.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim não só pela orientação neste trabalho, mas por ter aceitado orientar o trabalho que comecei em minha iniciação científica. Não fosse isso, a realização deste trabalho jamais seria possível. Agradeço ao Prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim pelo voto de confiança nas minhas capacidades e pelos incentivos que levaram à minha própria superação.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Edio Cunha da Costa, por todos estes anos de trabalho, desde a iniciação científica até o mestrado, pela constante (e quase infinita) paciência com as minhas dificuldades e pelo esmero em me fazer um homem de ciências cada vez melhor.

Ao Prof. Dr. José Fernando Fragalli, pelas conversas e conselhos que ajudaram a clarear e a nortear o caminho da minha formação. À Susele Mussoi, secretária do Programa de Pós-

graduação em Física da UDESC, pela simpatia e pró-atividade com os procedimentos administrativos necessários à minha formação. À Suzana Klein, jornalista competente, cujo trabalho de revisão ortográfica tornou esta dissertação mais clara de ser entendida.

Por último e definitivamente não menos importante, à minha família e aos meus amigos, que me proporcionaram momentos de descontração necessários e indispensáveis à realização deste trabalho. Por fim, a CAPES, pelo apoio financeiro.

“É na dificuldade que se revela o mestre!”

Goethe.

Resumo

O estudo das transições de fase em sistemas fora do equilíbrio tem despertado o interesse da comunidade científica e vem crescendo progressivamente nos últimos anos, devido à sua aplicação em vários sistemas complexos, incluindo catálise heterogênea. Um modelo de catálise heterogênea bem conhecido e usado para estudar transições de fases é o modelo de reação monômero-monômero, descrito pela reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$. Este modelo de reação catalítica exibe uma transição de fase de primeira ordem no ponto $y_B = 1/2$, onde y_B representa a probabilidade do monômero B chegar à superfície do catalisador. Se $y_B > 1/2$ o sistema evolui para uma rede saturada de monômeros do tipo B , e se $y_B < 1/2$ o sistema evolui para uma rede envenenada por A . Somente para $y_B = 1/2$ o sistema exibe um estado estacionário ativo, no qual a reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$ ocorre indefinidamente. Estudamos, neste presente trabalho, o comportamento crítico estático deste modelo de reação em uma superfície catalítica unidimensional, e atribuímos ao monômero B uma taxa de dessorção α . Usamos a aproximação de campo médio ao nível de sítios e pares independentes, bem como simulações de Monte Carlo, e encontramos uma mudança no tipo de transição: de uma transição de primeira ordem para uma transição de fase contínua. Esta transição de fase ocorre entre um estado absorvente, no qual a rede é saturada por monômeros do tipo A , e um estado ativo, no qual a reação acontece entre dois monômeros indefinidamente. Encontramos que o ponto crítico

(y_{B_C}) depende do valor de α , e um diagrama de fases que separa a fase saturada da fase ativa foi obtido. Os expoentes críticos estáticos β e ν_{\perp} foram obtidos através da análise de escala de tamanho finito, confirmando a conjectura de Grassberger. Também foram obtidos os expoentes críticos dinâmicos z e ν_{\parallel} .

Palavras-chave: Modelo de reação monômero-monômero.

Transição de fase. Percolação Dirigida.

Abstract

The study of phase transitions in non equilibrium systems has aroused the interest of the scientific community and has been growing progressively in recent years, due to its application in various complex systems, including the heterogeneous catalysis. A heterogeneous catalysis model well known and used to study phase transitions is the monomer-monomer reaction model, described by the reaction $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$. This catalytic reaction model displays a first order phase transition at the point $y_B = 1/2$, where y_B represents the probability that a monomer B arrives at the catalyst surface. For $y_B > 1/2$ the system evolves to a saturated lattice by monomers of the type B , if $y_B < 1/2$ the system evolves to an A poisoned lattice. Only for $y_B = 1/2$ the system displays an active stationary state in which the reaction $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$ indefinitely occurs. We study, in the present work, the static critical behavior of this reaction model on an one-dimensional catalytic surface, and attribute to the monomer B a desorption rate α . We used a mean-field approach at the level of sites and independent pairs, as well as Monte Carlo simulations, and found a change in the type of transition, from a discontinuous phase transition to a continuous phase transition. This phase transition occurs between an absorbing state, in which the lattice is saturated by monomers of the type A , and an active steady state, in which the reaction occurs between the two monomers indefinitely. We found that the critical point (y_{BC}) depends on the value of α , and the phase diagram that separa-

tes the saturated phase and the active steady state was obtained. The static critical exponents β e ν_{\perp} were obtained through finite size scaling, confirming the Grassberger's conjecture. We also obtained the critical exponents z and ν_{\parallel} .

Keywords: Monomer-monomer reaction model. Phase transition. Directed Percolation.

Lista de Tabelas

1.1	Expoentes críticos mais comumente usados em sistemas magnéticos.	15
1.2	Valores numéricos para os expoentes críticos de diferentes sistemas. É possível observar em sistemas com a mesma dimensionalidade d , os mesmos valores em seus expoentes críticos.	16
1.3	Classes de universalidade e seus respectivos expoentes críticos para diferentes sistemas físicos.	17
1.4	Expoentes críticos para diferentes modelos de catálise heterôgenea e suas classes de universalidade.	23
2.1	Processo descrevendo as regras de (1) a (3) na aproximação de sítios.	30
2.2	Tabela que mostra os pares possíveis de existirem na rede.	34
2.3	Mudanças na configuração de um dado par de sítios primeiros vizinhos da rede na aproximação de pares. Estas mudanças são provocadas pela adsorção de monômeros neste par central ou na sua vizinhança.	35
4.1	Valor crítico do parâmetro y_B e a correspondente razão β/v_{\perp} para diferentes valores de α	60

Lista de Figuras

1.0.1 Seis possíveis configurações de uma rede catalítica contendo 10 sítios em: (a) no limite controlado pela adsorção e (b) no limite controlado pela reação.	4
1.3.1 Calor específico a volume constante do argônio na isocórica crítica.	15
1.4.1 Modelos de ligação de Percolação.	19
2.2.1 Possíveis configurações dos sítios primeiros vizinhos para que um monômero do tipo A permaneça adsorvido na aproximação de sítios e as suas respectivas probabilidades.	31
4.2.1 Densidade de monômeros A como função de y_B para diferentes valores da probabilidade de des-sorção α	50
4.2.2 Fração de sítios vazios em função y_B para diferentes valores de $\alpha \rightarrow 0$	51
4.3.1 Fração de sítios vazios p_v versus y_B para três diferentes valores de α , na aproximação de pares independentes.	53

- 4.3.2 Diagrama de fases do modelo nas aproximações de sítios (linha tracejada) e de pares. Para os valores de α e y_B que estiverem à direita das linhas o sistema evoluirá para o estado estacionário ativo. 54
- 4.4.1 Densidades de monômeros A e B e a fração de sítios vazios como função de y_B para rede de tamanho $L = 50, 100, 200, 400$, e 800 , que correspondem aos diferentes tamanhos de símbolos. A simulação foi realizada para $\alpha = 0, 1$ 56
- 4.4.2 Densidades de monômeros A e B e a fração de sítios vazios em função de y_B , para diferentes valores de α 57
- 4.4.3 Gráfico na escala log-log de $p_v \times L$ para diferentes valores do parâmetro y_B e para o valor do parâmetro $\alpha = 0, 2, 0, 5$ e $0, 8$, nas proximidades do ponto crítico. A inclinação da linha reta dá a razão $-\beta/v_\perp$, indicada na figura. 59
- 4.4.4 Diagrama de fases obtido por simulação de Monte Carlo (linha contínua). As linhas pontilhada e tracejada se referem ao diagrama de pares na aproximação de campo médio de sítios e pares, respectivamente. 61
- 4.4.5 Colapso dos valores do parâmetro de ordem p_v para diferentes tamanhos de rede L . A inclinação da linha reta, em cada figura, nos dá o valor do expoente crítico β . Na figura $\beta = 0,27(2)$ para $\alpha = 0, 2$, $\beta = 0,26(2)$ para $\alpha = 0, 5$ e $\beta = 0,27(1)$ para $\alpha = 0, 8$ 63
- 4.4.6 Gráfico log-log de p_v versus L para valores do parâmetro y_B próximo do ponto crítico para $\alpha = 0, 2, 0, 5$ e $0, 8$ 64

4.4.7	Gráfico do ajuste das curvas para o comportamento dinâmico do parâmetro de ordem no ponto crítico para $\alpha = 0, 2, 0, 5$ e $0, 8$. A inclinação da linha reta é a razão $-\beta/\nu_{\parallel}$.	66
-------	---	----

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Transições de fase	5
1.2	O parâmetro de ordem	9
1.3	Expoentes críticos e universalidade	13
1.4	Percolação Dirigida	17
1.5	Resultados da literatura	20
1.6	Organização da dissertação	24
2	Aproximação de Campo Médio	27
2.1	Introdução	27
2.2	Aproximação de sítios	30
2.3	Aproximação de pares	33
3	Método de Monte Carlo	37
3.1	Método de Monte Carlo e simulações	37
3.2	Simulação dos estados estacionários	40
3.3	Simulação do estado dinâmico	43
4	Resultados	47
4.1	Introdução	47
4.2	Aproximação de sítios	48
4.3	Aproximação de pares	52
4.4	Simulações de Monte Carlo	55
5	Conclusões e perspectivas	67

A	Análise de estabilidade	77
B	Artigo publicado na revista Physica A: Statistical Mechanics and its Applications	83

Capítulo 1

Introdução

Catálise é o processo pelo qual a cinética de uma reação química é acelerada pela presença de um catalisador. Catálise heterogênea é o processo que envolve diferentes espécies químicas cujas reações ocorrem na superfície de um catalisador [1]. Um bom exemplo é a oxidação de moléculas em superfícies metálicas. Na presença de um catalisador, há a conversão das espécies químicas (reagentes) em produtos. A formação dos produtos não ocorre rapidamente com os reagentes no estado gasoso, mas a velocidade da reação é consideravelmente aumentada quando as espécies são adsorvidas em um substrato, isto é, num catalisador. Depois que as espécies químicas são adsorvidas na superfície do catalisador, o produto da reação é dessorvido, voltando à fase gasosa e deixando o substrato catalítico permitindo, assim, o funcionamento contínuo do sistema.

Um exemplo de oxidação em superfícies metálicas é o que ocorre nas superfícies de Paládio ($\text{Pd}(111)$) [2] e em superfícies de platina contida no interior dos escapamentos dos automóveis, onde há a conversão de monóxido de carbono (CO) em dióxido de carbono (CO_2). Modelos que estudam a oxidação do monóxido de carbono (CO) consideram o catalisador (que é caracterizado por vários planos cristalinos sobrepostos) como uma

rede quadrada bidimensional constituída de sítios ativos. As moléculas de CO e O_2 na fase gasosa colidem com sítios vazios e são adsorvidas imediatamente [3]. A molécula de oxigênio, ao chegar a superfície catalítica, dissocia-se e ocupa dois sítios vazios da rede, enquanto que a molécula de monóxido de carbono, ao ser adsorvida na rede, ocupa somente um sítio. Quando uma molécula de monóxido de carbono e um oxigênio ocupam sítios primeiros vizinhos, reagem, formam dióxido de carbono (CO_2), que deixa a rede. Este mecanismo de reação é conhecido como o *Langmuir-Hinshelwood*, e considera a ocorrência da reação entre seus reagentes, quando estes estão ambos adsorvidos em sítios primeiros vizinhos da rede. Um outro mecanismo usado para descrever a cinética da reação, é aquele em que a reação ocorre por meio da colisão de uma molécula de monóxido de carbono CO , com um átomo do oxigênio O , que está aderido ao sítio na sua fase gasosa. Este mecanismo é conhecido pelo nome de *Eley-Rideal* [2].

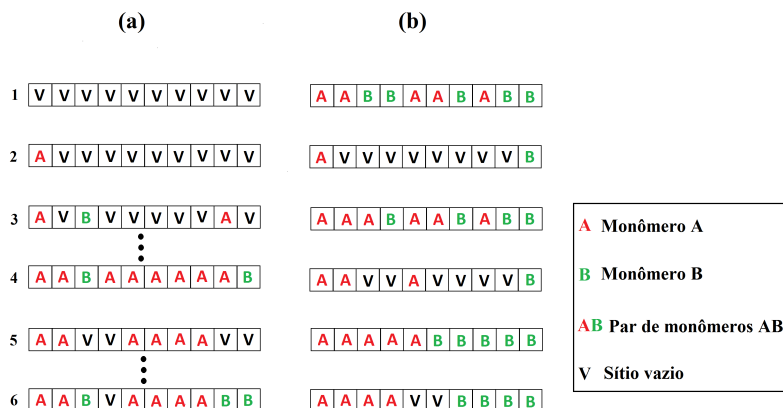
Dessa forma, os passos básicos que descrevem os mecanismos da reação química em catálise heterogênea são: (i) a adsorção das espécies reagentes na superfície catalítica, que causa uma mudança no estado dos reagentes (como, por exemplo, a dissociação da molécula O_2 , ocupando dois sítios do catalisador e conseqüentemente cada átomo ocupando sítios primeiros vizinhos), (ii) as suas reações e (iii) a dessorção dos produtos. A oxidação do monóxido de carbono é uma das reações mais amplamente estudadas em catálise heterogênea, sendo de grande importância no controle da emissão de gases poluentes na atmosfera produzidos pelos automóveis, entre outras áreas de aplicação [3].

Um dos modelos que pode ser utilizado para estudar catálise heterogênea mediada por uma superfície é o modelo monômero-monômero [4]. Neste modelo, podemos considerar sítios numa rede unidimensional, nos quais diferentes monômeros podem ser adsorvidos (A e B). A reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$ ocorre

caso as diferentes espécies ocupem sítios imediatamente vizinhos e o produto AB na fase gasosa deixa a rede. Os monômeros A e B chegam na rede com probabilidades y_A e $y_B = 1 - y_A$ respectivamente. No contexto deste modelo, um aspecto interessante a se ressaltar são os dois principais casos limites usados para estudar os processos de catálise: *adsorção controlada* e *reação controlada*.

Suponhamos um catalisador constituído por dez sítios em contato com um reservatório infinito de partículas contendo duas espécies de monômeros: A e B . Quando a reação na superfície catalítica ocorre instantaneamente, o processo de reação catalítica é dito ser limitado pela taxa de adsorção. Este processo é conhecido como *limite controlado pela adsorção* (figura 1.0.1 (a)). No limite de reação controlada pela adsorção, a rede no início tem todos os seus sítios igualmente vazios (configuração 1) e com probabilidade $y_A(y_B)$ um monômero do tipo $A(B)$ adere a um sítio vazio da rede e ali permanece, conforme mostrado nas configurações 2 e 3 da figura 1.0.1 (a). A probabilidade de chegada do monômero $y_A(y_B)$, também chamada de taxa de adsorção, é muito menor que a taxa de reação, ou seja, quando dois monômeros A e B se encontram em sítios chamados primeiros vizinhos eles reagem instantaneamente e deixam o catalisador formando um par AB .

Figura 1.0.1: Seis possíveis configurações de uma rede catalítica contendo 10 sítios em: (a) no limite controlado pela adsorção e (b) no limite controlado pela reação.



Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Entretanto, quando a adsorção de uma espécie química ocorre rapidamente, a reação total é limitada pela transformação de diferentes espécies químicas em produtos. Este caso é conhecido como *limite controlado pela reação*. Consideramos novamente um catalisador contendo dez sítios como no exemplo anterior. No caso do limite controlado pela reação (figura 1.0.1 (b)), o substrato catalítico, também chamado de rede catalítica (ou somente rede), se apresenta coberta por uma quantidade igual de monômeros do tipo A e B distribuídos aleatoriamente (configuração 1). Neste caso, o processo consiste em escolher um par de sítios primeiros vizinhos da rede. Se os dois sítios estiverem ocupados por monômeros de espécies diferentes, eles reagem e deixam a rede, formando dois sítios vazios que imediatamente são ocupados por monômeros do tipo A com taxa de adsorção

y_A ou por monômeros do tipo B com taxa de adsorção y_B , conforme evidenciado nas configurações de 1 a 3 na figura 1.0.1 (b). No entanto, se o par escolhido estiver ocupado por monômeros da mesma espécie, nenhuma reação acontece e um outro par de sítios é escolhido (configurações 4 e 5). Assim, no limite controlado pela reação, a taxa de reação é muito menor que a taxa de adsorção.

Um outro aspecto interessante do processo de catálise heterogênea é o fenômeno de *saturação*, no qual a rede catalítica se torna completamente coberta por uma das duas espécies químicas, acabando com o processo de catálise. Este fenômeno é produzido por efeito de flutuações, tais como repulsão de curto alcance entre espécies químicas [5], interação de volume excluído [6], difusão de espécies químicas nos sítios do catalisador, etc.

1.1 Transições de fase

Modelos de reação química em superfície catalítica são uma classe de modelos usados para descrever sistemas físicos fora do equilíbrio que exibem transições de fases entre seus estados estacionários. São considerados sistemas fora do equilíbrio pelo fato destes sistemas apresentarem fluxo de partículas. Em geral, não apresentam uma função hamiltoniana e, mesmo que pudessem apresentar tal função, a condição do balanço detalhado poderia ser violada. Consequentemente, não há o análogo a uma função de distribuição de Gibbs e estes sistemas não podem ser descritos pela usual Mecânica Estatística de equilíbrio. No entanto, podemos estudar o comportamento dinâmico e estacionário destes sistemas usando equações de ganho-perda, que são semelhantes a equação mestra. Com isto, analisamos os processos que contribuem para as mudanças de estado do sistema. Em geral, as equações de ganho e perda revelam transições de fases entre os estados estacionários, podendo estas serem classificadas em

transições de primeira ordem e transições contínuas, de modo semelhante ao que ocorre nos sistemas em equilíbrio, quando um ou mais parâmetros de controle são alterados.

É possível induzir transições de fase entre os estados estacionários de um sistema por meio de alguma mudança no valor do parâmetro externo do sistema. Em catálise heterogênea, um parâmetro externo muito usado para induzir transições de fase é a taxa com que chegam os monômeros no substrato, também chamado de *parâmetro de controle*, podendo também ser a taxa de desorção de um determinado monômero [7], temperatura [8], entre outras. O termo *transição de fase* é usado em catálise heterogênea de forma análoga ao usado na Mecânica Estatística de equilíbrio, isto é, para representar alguma descontinuidade (ou divergência) numa grandeza física de interesse quando um ou mais parâmetros de controle são alterados, tal como ocorre na Mecânica Estatística de equilíbrio com o calor específico, a susceptibilidade, a diferença na densidade molar no caso do fluido, etc. No caso da catálise heterogênea, a grandeza física de interesse é, em geral, a fração de sítios vazios da rede, podendo ser também o número de partículas de uma dada espécie [9, 10].

No processo de catálise heterogênea, as transições de fase descrevem basicamente de que maneira a rede catalítica evolui, e as transições de fase surgem quando há uma mudança no estado estacionário do sistema, devido a uma variação do parâmetro de controle. Neste caso, há basicamente dois tipos de transições de fase: a *transição de fase descontínua*, em que a grandeza física de interesse varia de forma abrupta, e a *transição de fase contínua*, na qual a grandeza física de interesse varia de forma suave. Isto significa que, para uma dada condição inicial do sistema e um valor do parâmetro de controle, o sistema evoluirá para um determinado estado estacionário. Se mantivermos as mesmas condições iniciais do sistema, porém, variando o parâmetro de controle, o sistema evoluirá para um outro estado estacionário. Desta forma, dependendo da mudança no parâmetro

de controle, o estado estacionário mudará, ou de forma abrupta (descontínua), caracterizando uma transição de fase descontínua, ou mudará de maneira contínua, caracterizando uma transição de fase de segunda ordem.

Um exemplo de transição de primeira ordem entre estados estacionários é o que ocorre no modelo de reação monômero-monômero, no qual o parâmetro de controle frequentemente usado é a probabilidade de chegada do monômero A , dada por y_A . Quando atribuímos à probabilidade de chegada do monômero A um valor no intervalo $y_A > 1/2$, após um tempo suficientemente longo, a superfície evoluirá de um estado estacionário ativo para um estado estacionário absorvente saturado por monômeros do tipo A . Já para um valor no intervalo $y_A < 1/2$, a rede evoluirá para um estado estacionário absorvente, no qual a rede é completamente coberta por monômeros do tipo B . No entanto, para o valor crítico $y_{AC} = 1/2$, o modelo exibirá um estado estacionário ativo em que, após um tempo suficientemente longo, a rede evoluirá de forma lenta para um estado absorvente sem preferência de saturação por determinada espécie de monômero. As transições entre os estados estacionários deste modelo se dão de maneira descontínua, caracterizando uma transição de fase descontínua.

O termo estado absorvente está relacionado, na catálise, a uma situação onde a rede é dita completamente saturada por uma dada espécie e uma nova partícula não pode mais ser adsorvida na rede. Neste contexto, existe um valor crítico para o parâmetro de controle que assinala a transição de fase. Este valor crítico, que surge somente em transições de fase contínuas, é conhecido como *ponto crítico* e assinala a transição entre dois estados estacionários. A vizinhança do ponto crítico é chamada de *região crítica* ou *criticalidade* e, para transições de fase contínua, o parâmetro de ordem exibe um comportamento do tipo lei de potência, caracterizado por um *expoente crítico*. Em se tratando de sistemas físicos em equilíbrio, muitas grandezas físicas

de interesse como, por exemplo, o calor específico e a susceptibilidade, apresentam um comportamento do tipo lei de potência numa transição de fase contínua. Esta classificação das transições de fase em primeira ordem (descontínua) e de segunda ordem (contínua) é a mesma proposta por Ehrenfest que classifica a transição de fase de ordem n de acordo com a descontinuidade na n -ésima derivada da energia livre [11].

É necessário observar que, só é possível atribuir um comportamento do tipo lei de potência (e consequentemente um expoente crítico) ao parâmetro de ordem, em sistemas que exibem transição de fase contínua entre seus estados estacionários. As transições de primeira ordem na Mecânica Estatística de equilíbrio são caracterizadas por uma descontinuidade nas grandezas físicas de interesse tais como, a entropia, e esta descontinuidade faz com que a transição de fase ocorra de maneira abrupta. Um exemplo claro deste fenômeno é a descontinuidade do calor latente na mudança de fase da água, quando a água passa do estado líquido para o estado sólido. Quando a água passa da fase líquida para a fase sólida na temperatura de congelamento ($T = 0^\circ \text{C}$), a água libera uma quantidade de calor, que é o calor latente. Este calor latente liberado na temperatura de transição assinala que a água sofre uma abrupta reordenação em sua estrutura a $T = 0^\circ \text{C}$ [11].

De maneira análoga, na catálise heterogênea há uma mudança abrupta na fração de sítios vazios da rede, que assinala a transição de uma fase caracterizada pelo preenchimento parcial da fração de sítios vazios da rede para uma fase onde todos os sítios vazios da rede se encontram ocupados. Esta transição também é chamada de descontínua. Desta forma, em sistemas que exibem transição descontínua, as grandezas físicas de interesse não seguem um comportamento do tipo lei de potência no ponto crítico, e consequentemente não é possível atribuir um expoente crítico.

Em sistemas fora do equilíbrio que exibem transições de

fase contínuas, as grandezas físicas de interesse podem ter o comportamento do tipo lei de potência caracterizado pelos seus expoentes críticos. Sistemas físicos de naturezas diferentes e que exibem os mesmos valores em seus expoentes críticos são ditos pertencerem à mesma *classe de universalidade* do comportamento crítico. Este princípio garante que o comportamento crítico do sistema não dependa dos detalhes da interação microscópica (desde que a interação seja de curto alcance) e dependa somente de um número pequeno de propriedades, dentre as quais destacam-se: a dimensionalidade do sistema, a dimensionalidade do parâmetro de ordem e a simetria do parâmetro de ordem do sistema [12]. Desta forma, sistemas que apresentam estas mesmas características pertencem à mesma classe de universalidade, sendo que o paradigma das transições de fase contínuas em sistemas fora do equilíbrio é a classe de universalidade da Percolação Dirigida (PD).

1.2 O parâmetro de ordem

Vimos que transições de fase podem ser assinaladas por uma singularidade (descontinuidade) em uma apropriada grandeza física de interesse que descreve o sistema em questão. Na Mecânica Estatística de equilíbrio, quando há uma descontinuidade em qualquer uma das primeiras derivadas do potencial termodinâmico, a transição é denominada ser uma transição de primeira ordem ou descontínua. Se a primeira derivada é contínua mas a segunda derivada é descontínua, a transição é denominada uma transição contínua ou de segunda ordem, segundo a classificação de Ehrenfest [11]. Em se tratando de sistemas fora do equilíbrio, não há um análogo a uma distribuição de Gibbs e, neste caso, para uma melhor descrição das transições de fase, é importante introduzir o conceito de parâmetro de ordem: de todas as propriedades, a mais importante é assumir o valor não nulo na fase

ordenada e o valor nulo na fase desordenada [13].

Geralmente define-se ϕ como sendo uma grandeza física de interesse que sofre flutuações no espaço e no tempo, ou seja, de uma maneira geral $\vec{\phi}(\vec{x}, t)$. No entanto, em muitos sistemas físicos é possível considerar ϕ como sendo uma média de uma grandeza física de interesse realizada durante o período em que o sistema se encontra em um estado estacionário e quando o parâmetro de controle é considerado uniforme [11].

Em física da matéria condensada, é possível observar transições caracterizadas por ordem e desordem em suas grandezas físicas de interesse. Em sistemas no equilíbrio, por exemplo, quando o campo magnético externo é nulo, um material ferromagnético perde sua magnetização, tornando-se uma substância paramagnética quando sua temperatura aumenta até uma temperatura bem definida, que é conhecida como temperatura de Curie. O fenômeno inverso ocorre quando resfriamos uma substância paramagnética, que adquire magnetização quando resfriada abaixo da temperatura de Curie, tornando-se ferromagnética. Neste caso, um parâmetro de ordem adequado é a magnetização que muda de um valor nulo, acima da temperatura crítica para não nulo, abaixo desta temperatura. Desta maneira, em sistemas magnéticos, o parâmetro de ordem é um campo vetorial $\vec{\phi}(\vec{x})$ que define a magnetização média instantânea em uma pequena região em torno da posição \vec{x} .

É possível observar uma transição ordem-desordem em uma liga metálica de zinco-cobre quando varia-se a temperatura. A liga metálica é composta por uma rede de átomos de zinco e cobre cuja estrutura é do tipo cúbica de face centrada (fcc) e que pode ser visualizada como sendo composta por duas sub-redes que denominaremos por conveniência de sub-rede A e sub-rede B para o zinco e cobre, respectivamente. Em altas temperaturas, átomos de cobre e zinco estão localizados de forma aleatória, de modo que qualquer ponto da rede é igualmente provável para conter átomos de zinco e cobre. Quando a temperatura é dimi-

nuída, a transição de fase ocorre de forma que, átomos de zinco voltam preferencialmente a compor a sub-rede *A* e átomos de cobre voltam a compor preferencialmente a sub-rede *B*. Imediatamente abaixo da temperatura de transição, a preferência de ocupação dos átomos de zinco e cobre se dá de maneira tênue, mas à medida que a temperatura da rede diminui, a separação das concentrações das sub-redes aumenta. Na temperatura nula, uma das sub-redes está completamente ocupada por átomos de zinco e a outra sub-rede está completamente ocupada por átomos de cobre. Por isso, um parâmetro de ordem apropriado para este sistema é a diferença entre a fração de sítios da sub-rede *A*, ocupado por átomos de zinco, e a fração de sítios da sub-rede *A*, ocupados por átomos de cobre, isto é, $(N_{Zn}^A - N_{Cu}^A) / N^A$ [14]. Acima da temperatura de transição, o parâmetro de ordem é nulo. Abaixo da temperatura de transição, o parâmetro de ordem é não nulo e, em $T = 0$ o parâmetro de ordem é $+1$ ou -1 .

Um outro exemplo peculiar é a superfluidez do hélio líquido ^4He quando resfriado. Acima de uma temperatura próxima de 2 K , o ^4He tem o comportamento de um fluido que possui viscosidade normal e é chamado de He I. Entretanto, se diminuirmos a temperatura do ^4He abaixo de 2 K , parte da quantidade de ^4He manifesta um comportamento superfluido, isto é, flui sem viscosidade, passando a ser chamado He II. Este comportamento ocorre porque abaixo da temperatura de transição muitos átomos de ^4He se encontram em estados com grandes comprimentos de onda de de Broglie, que faz com que aumentem os momentos dos átomos de ^4He e se comportem como um condensado de Bose. Desta forma, o parâmetro de ordem utilizado neste sistema é um campo escalar complexo $\psi(\vec{x})$, em que ψ representa a amplitude quântica de se encontrar em \vec{x} uma partícula do condensado de Bose [11].

Em catálise heterogênea, o parâmetro de ordem usado é a fração de sítios vazios da rede. Para um dado valor do parâmetro de controle, no caso a probabilidade de chegada de um

determinado monômero, após um tempo suficientemente longo, o sistema exibirá uma transição entre seus estados estacionários em que a fração de sítios vazios será não nula abaixo do valor crítico do parâmetro de controle e nulo acima deste valor. Dessa forma, o parâmetro de ordem na catálise heterogênea é um escalar.

Estes são exemplos de como podemos estudar sistemas que exibem transições de fase por meio da análise do comportamento do seu parâmetro de ordem, que como já mencionamos, está intimamente ligado a simetria do sistema. A escolha do parâmetro de ordem é sempre feita de acordo com a sua utilidade e não existe um padrão para defini-lo. A escolha deve ser feita de acordo com cada sistema físico, podendo ser um escalar, um campo escalar, um campo vetorial, uma função de onda complexa, etc.

1.3 Expoentes críticos e classe de universalidade

Vimos que a transição de fase é assinalada por uma descontinuidade em alguma grandeza física de interesse, como o calor latente e a entropia, no caso de sistemas em equilíbrio, caracterizando uma transição de fase de primeira ordem. Descontinuidades nas grandezas físicas de interesse, como calor específico e susceptibilidade, nos sistemas em equilíbrio e do parâmetro de ordem em sistemas fora do equilíbrio, caracterizam uma transição de fase contínua.

Nas transições de fase contínua, próximo ao ponto crítico, o parâmetro de ordem e outras grandezas físicas de interesse seguem um comportamento do tipo lei de potência, que é regido por um expoente crítico. Usualmente, em sistemas no equilíbrio, um parâmetro de controle muito usado é a temperatura e os expoentes críticos são definidos como limites das leis de potência quando este parâmetro de controle tende ao seu valor crítico, isto é, quando $T \rightarrow T_c$. Desta forma, define-se à medida do desvio na temperatura em relação a temperatura crítica, como sendo

$$t = (T - T_c) / T_c, \quad (1.3.1)$$

logo, o expoente crítico associado a uma função $F(t)$ é

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln |F(t)|}{\ln |t|}, \quad (1.3.2)$$

desde de que este limite exista, ou, como é mais usualmente utilizado

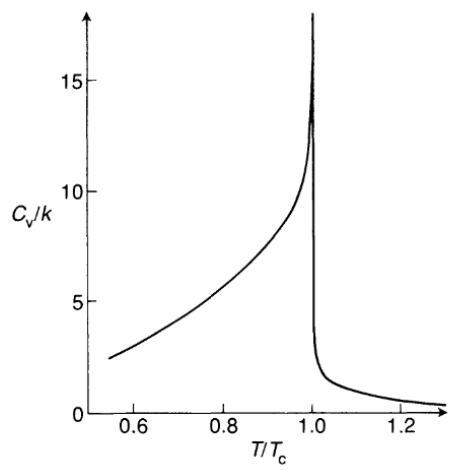
$$F(t) \sim |t|^\lambda. \quad (1.3.3)$$

O sinal \sim na equação (1.3.3) diz respeito ao comportamento assintótico da função $F(t)$ quando $t \rightarrow 0$. De um modo geral, os expoentes críticos descrevem o comportamento predominante da função $F(t)$. Podem existir correções subdominantes, conhecidas como correções de escala [15]. Por isso, geralmente se escreve a equação (1.3.3) de uma maneira mais geral. Como exemplo consideremos o calor específico a volume constante, que assume a seguinte forma geral

$$C_V = A|t|^{-\alpha} \left(1 + B|t|^\lambda + \dots \right), \quad (1.3.4)$$

onde $\lambda > 0$ e B é uma constante da ordem da unidade. O comportamento das correções de escala se anulam quando $|t| \rightarrow 0$, no entanto, para valores não nulos de $|t|$, isto é, longe da temperatura crítica T_c , as correções de escala exercem significantes contribuições. A figura (1.3.1) mostra o calor específico a volume constante próximo à temperatura crítica, isto é, desprezando-se as correções de escala.

Figura 1.3.1: Calor específico a volume constante do argônio na isocórica crítica.



Fonte: extraído de [16].

Listamos na tabela 1.1 abaixo os expoentes críticos mais comumente usados em sistemas magnéticos.

Tabela 1.1: Expoentes críticos mais comumente usados em sistemas magnéticos.

Grandeza física de interesse	Expoente crítico
Calor específico a campo nulo ($H = 0$)	$C_H \sim t ^{-\alpha}$
Magnetização a campo nulo ($H = 0$)	$M \sim (-t)^\beta$
Susceptibilidade isotérmica a campo nulo ($H = 0$)	$\chi_T \sim t ^{-\gamma}$
Comprimento de correlação	$\xi \sim t ^{-\nu}$
Função de correlação de pares na temperatura crítica (T_c)	$G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$

Fonte: extraído e modificado de [16].

É possível observar sistemas com transições de fase completamente diferentes, como, por exemplo, a transição paramagneto/ferromagneto, a transição da liga binária de Cu-Zn, a transição He I para He II que exibem o mesmo valor de seus expoentes críticos. Este comportamento é conhecido como *universalidade*. Pode-se classificar sistemas que possuem os mesmos expoentes críticos dentro de uma dada *classe de universalidade*, desde que estes sistemas possuam a mesma dimensionalidade e a mesma dimensionalidade em seus parâmetros do ordem [11]. A tabela 1.2 a seguir mostra os diversos expoentes críticos para sistema diferentes.

Tabela 1.2: Valores numéricos para os expoentes críticos de diferentes sistemas. É possível observar em sistemas com a mesma dimensionalidade d , os mesmos valores em seus expoentes críticos.

	Xe	Fluido binário	β -brass	^4He	Fe	Ni
d	1	1	1	2	3	3
α	$< 0,2$	0,113	0,05	-0,014	-0,03	0,04
β	0,35	0,322	0,305	0,34	0,37	0,358
γ	1,3	1,239	1,25	1,33	1,33	1,33
δ	4,2	4,85		3,95	4,3	4,29
η	0,1	0,017	0,08	0,021	0,07	,041
ν	$\approx 0,57$	0,625	0,65	,672	0,69	0,64

Fonte: extraído e modificado de [11].

Na tabela 1.2 é possível observar sistemas com propriedades microscópicas completamente diferentes exibirem os mesmos valores em seus expoentes críticos, desde que tenham a

mesma dimensionalidade d , como no caso do Xe e do fluido binário. Ainda é possível verificar diferentes classes de universalidade para diversos sistemas como mostra a tabela 1.3.

Tabela 1.3: Classes de universalidade e seus respectivos expoentes críticos para diferentes sistemas físicos.

Exemplos físicos	Classe de Universalidade	β	ν
	Campo Médio	$1/2$	$1/2$
H adsorvido no Fe	2-d Ising	$1/8$	1
Separação de fase em fluidos	3-d Ising	0,33	0,63
Superfluidos	3-d X-Y	0,34	0,66
Magnetos isotrópicos	3-d Heisenberg	0,36	0,71
Kr adsorvido no grafite	2-d Potts $q = 3$	$1/9$	$5/6$

Fonte: extraído e modificado de [16].

Na tabela 1.3 é possível observar sistemas físicos que pertencem a uma determinada classe de universalidade exibirem um conjunto de expoentes críticos. Este conjunto de expoentes críticos é que define a classe de universalidade de diversos sistemas físicos.

1.4 Percolação Dirigida

Para entendermos o conceito de Percolação Dirigida é necessário antes entendermos o conceito de Percolação. Percolação é essencialmente, o processo que descreve a passagem de um fluido por um meio poroso. Este processo é descrito por modelos aleatórios, assim como o processo de difusão. Enquanto que

no processo de difusão tem-se um fluido aleatório propagando-se em um meio determinístico, no processo de Percolação tem-se um fluido determinístico propagando-se em meio aleatório [12]. Assim, modelos de percolação descrevem o meio aleatório como uma rocha porosa na qual, poros vizinhos estão conectados por canais cuja permeabilidade é variável, uma vez que se sabe que o fluido é determinístico. Consideremos, por exemplo, a água fluindo através de uma rocha porosa. No processo de Percolação, a água se propaga isotropicamente em todas as direções, isto é, sem direção privilegiada.

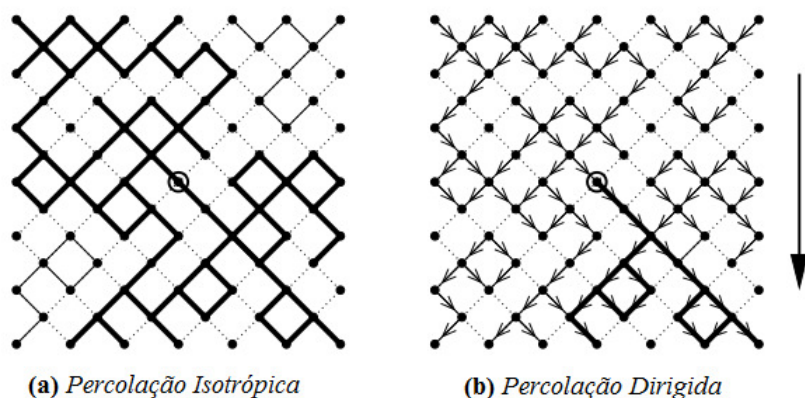
Um modelo simples que descreve esta Percolação Isotrópica é a *Percolação de Ligação*¹ em uma rede quadrada d -dimensional [17]. Neste modelo os canais do meio poroso são representados por ligações entre os sítios adjacentes, que descritos pela linha fina preta na figura (1.4.1 (a)). Este canais podem estar abertos com probabilidade p ou fechados com probabilidade $1 - p$. Os canais fechados, são descritos pelas linhas tracejadas na figura (1.4.1 (a)).

Obviamente que, se a probabilidade dos sítios estarem abertos for muito grande, a água irá percolar através do meio por uma longa distância. No entanto, se a probabilidade dos sítios estarem abertos for muito pequena, a penetração da água será restrita, fazendo com que grande parte do meio poroso seja impermeável.

A figura (1.4.1 (a)) mostra uma configuração de sítios ligados (linhas pretas finas) e sítios fechados (linhas tracejadas) numa rede em duas dimensões.

¹*Bond Percolation*

Figura 1.4.1: Modelos de ligação de Percolação.



Fonte: extaido de [17]

É possível observar que cada sítio dá origem a um aglomerado de sítios conectados, que corresponde ao espalhamento máximo que a água pode alcançar, se esta, for injetada através de um único poro. O sítio de onde o aglomerado é gerado é chamado de *origem* e é evidenciado na figura (1.4.1) como sendo o sítio central.

Já, a Percolação Dirigida, proposta por Broadbent e Hammersley [17] em 1957, é uma versão anisotrópica do modelo de Percolação, isto é, na Percolação Dirigida há uma direção específica para o processo de Percolação, conforme pode ser observado na figura (1.4.1 (b)) pela linha em negrito acompanhada por setas. Consideremos novamente o exemplo da percolação da água em um meio poroso. No modelo da Percolação Dirigida, podemos considerar o meio poroso sujeito a um agente externo que faz com que a água tenha uma direção específica para fluir,

como por exemplo um campo gravitacional que dirige a propagação da água sentido abaixo.

Tanto o regime da Percolação Isotrópica, quanto o da Percolação Dirigida são separados por uma transição de fase contínua para um valor crítico $p = p_c$, que descreve uma transição entre a fase impermeável e a fase permeável de líquido [17]. A transição de fase para este estado saturado é a mesma encontrada em vários outros modelos, o que caracteriza a chamada classe de universalidade da Percolação Dirigida.

1.5 Resultados da literatura

Modelos usados para estudar reações mediadas por superfícies foram exaustivamente estudados nas últimas décadas. Estudo considerando a oxidação de monóxido de carbono (CO) em uma superfície catalítica com uma distribuição aleatória de sítios inertes também foi realizado [18]. Neste modelo, a adsorção de CO e O_2 é impedida de ocorrer nos sítios inertes e, neste contexto, é possível observar uma mudança tênue entre a fase em que ocorrem reações e a fase em que a superfície catalítica é coberta por monóxido de carbono (CO). Este modelo simula as reações que ocorrem no interior dos escapamentos dos automóveis quando partículas provenientes da liberação de gases, devido a combustão, são aderidas aos sítios do catalisador [18].

Ziff e Brosilow [19] investigaram a transição de fase do modelo de reação $A - B_2$ em que taxas de tentativa de adsorção y e $1 - y$ são atribuídas às espécies químicas A e B_2 respectivamente. Monômeros do tipo A , quando adsorvidos na rede, ocupam um sítio da rede, enquanto monômeros da espécie B_2 se dissociam ocupando dois sítios. Usando um algoritmo de cinética de cobertura constante da superfície (ensemble), que consiste em fazer a taxa de tentativa de adsorção do monômero A variar em função da taxa de cobertura Θ , obtiveram precisamente o ponto

de transição entre a fase em que ocorrem as reações e a fase coberta por monômeros do tipo A . Estudo considerando a reação das espécies químicas entre elas mesmas, o chamado modelo de reação de superfície autocatalítico $A_{(ads)} + A_{(ads)} \longrightarrow A_{2(g)}$ [20], no qual as espécies químicas reagem com uma probabilidade $1 - p$, também foi realizado. Quando p varia, o modelo exibe uma transição entre uma fase reativa, caracterizada por reações e ocupação parcial dos sítios da rede, para uma fase onde a rede é saturada por monômeros.

Modelo de reação monômero-monômero considerando três espécies de monômeros foi estudado usando simulação computacional [5]. Tomando como parâmetro do modelo as taxas relativas de adsorção p_A , p_B e p_C das espécies químicas na rede, o modelo exibe um diagrama de fases em que é possível observar a separação entre as fases em que ocorre reação da fase saturada por determinada espécie química. As fases mostradas no diagrama são separadas por linhas que indicam de que modo ocorrem as transições entre as fases. As linhas que indicam as transições são, por sua vez, separadas por um ponto, chamado ponto tricrítico, que separa a linha em que ocorre uma transição de fase suave entre os estados saturados, da mudança de fase que ocorre de maneira abrupta.

Krapivsky [21] estudou o modelo monômero-monômero no limite controlado pela reação para probabilidades iguais de adsorção de A e de B , mapeando o modelo monômero-monômero no modelo cinético de Ising [22], resolvendo o modelo no caso em uma dimensão, na qual encontrou flutuações difusivas que dirigem a rede para o estado saturado e que são proporcionais ao quadrado do número de sítios da rede. Andrade e Figueiredo [8] determinaram o comportamento do modelo de reação autocatalítico $A_{(ads)} + A_{(ads)} \longrightarrow A_{2(g)}$ e do modelo monômero-monômero $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$ para muitos estados absorventes onde regiões de monômeros A e B de uma rede linear podem reagir dependendo da rede de seus próximos vizinhos. A probabilidade

da reação é dependente da temperatura do catalisador e da energia de interação entre pares de sítios primeiros vizinhos, mostrando que, para cada valor de temperatura, o estado absorvente é caracterizado por diferentes concentrações de monômeros A e B , exibindo uma transição de fase contínua de um estado ativo para um estado absorvente.

Estudos envolvendo diferentes tamanhos de monômeros [6], em que é atribuída uma variação no volume dos monômeros, apresentam uma linha de transição de primeira ordem para interações fracas, terminando num ponto tricrítico, onde transições contínuas de segunda ordem são encontradas. Um caso particular deste modelo foi estudado por Hyunggyu Park e co-autores [23], onde uma partícula pequena (dime) e uma partícula grande (dollar) reagem formando um par dollar-dime (Dd), deixando a rede. Neste modelo, o tamanho grande do dollar previne que dollars sejam primeiros vizinhos, exibindo uma transição de fase contínua que separa uma fase saturada com dimes de um estado estacionário reativo.

Modelos de reação em superfície catalítica considerando a probabilidade de dessorção de uma das espécies químicas também foram estudados. Brosilow e Ziff incluíram uma probabilidade de dessorção espontânea P ao monômero A [24] na reação $A_{(ads)} + B_{2(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$. A inserção da probabilidade espontânea de dessorção do monômero A da superfície catalítica oferece uma maior riqueza de detalhes no entendimento do fenômeno de cobertura da superfície por uma determinada espécie química. A variação da probabilidade espontânea P pode ser atribuída aos efeitos da variação de temperatura nos sistemas em equilíbrio. Albano [7] estudou o modelo monômero-monômero em 1 e 2 dimensões, e atribuiu uma taxa de dessorção do monômero B igual a um, encontrando transição de fase contínua de um estado saturado por monômeros do tipo A para um regime reativo. Albano mostrou que, desconsiderando a dessorção do monômero B , o modelo exhibe transição de fase contínua em um ponto crí-

tico dado por $y_{B_c} = 1/2$, e evolui para um estado envenenado por monômeros do tipo A . Porém, considerando uma taxa de desorção do monômero B igual a um, o modelo mostra expoentes dinâmicos diferentes dos da classe de universalidade da *Teoria de Campos de Reggeon*², contrariando a conjectura de que toda transição contínua para um estado absorvente, em qualquer sistema sob condições genéricas, deveria pertencer a esta classe de universalidade [25].

Ainda em se tratando do processo de oxidação do monóxido de carbono, estudos atribuindo uma taxa de dessorção ao CO mostraram que a linha que demarca a transição de primeira ordem entre as fases ativa e saturada termina em uma taxa de dessorção crítica K_c no diagrama de fases [26].

Em sistemas fora do equilíbrio também existe a definição de classe de universalidade. A tabela 1.4 mostra diferentes modelos de catálise heterogênea, com regras microscópicas diferentes, que apresentam os mesmos expoentes críticos para o parâmetro de ordem, comprimento de correlação espacial (v_\perp) e comprimento de correlação temporal (v_\parallel).

Tabela 1.4: Expoentes críticos para diferentes modelos de catálise heterôgenea e suas classes de universalidade.

Modelos	d	β	v_\perp	v_\parallel
Autocatalítico[20]	1	028(2)	1,10(5)	1,74(5)
Reações competitivas [32]	1	027(2)	1,07(3)	1,8(1)
Processo de Contato [27]	1	0,27(2)	1,09(6)	1,73(1)
PD [17]	1	0,27(8)	1,09(4)	1,73(6)

Fonte: produção do próprio autor, 2016.

²RFT - *Reggeon Field Theory*

Na tabela 1.4 é possível observar que os diferentes modelos de reação, como o autocatalítico³ e o modelo de reações competitivas⁴, possuem os mesmos expoentes críticos que pertencem à classe de universalidade da Percolação Dirigida, que é o paradigma das transições de fase contínua em sistemas fora do equilíbrio.

1.6 Organização da dissertação

Neste trabalho atribuímos uma taxa de dessorção $\alpha \in (0, 1)$ ao monômero B e estudamos o modelo monômero-monômero adotando o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood no limite controlado pela adsorção, onde o catalisador é uma rede unidimensional que está em contato com um reservatório infinito de monômeros A e B em suas fases gasosas. Os monômeros A e B chegam à rede com probabilidades y_A e y_B . Fisicamente, estas probabilidades estão relacionadas à pressão parcial dos gases no interior do reservatório. Analisaremos o comportamento crítico estático aplicando a teoria de campo médio ao nível de sítios e pares, bem como o método de Monte Carlo, e mostraremos que o modelo apresenta um conjunto de estados estacionários ativos que dependem do valor de y_B e da taxa de dessorção α . Para valores de y_B abaixo do valor crítico y_{B_C} , a rede satura somente com monômeros do tipo A . Acima deste valor crítico, o sistema evolui para um estado estacionário ativo com uma fração de sítios vazios não nula. Investigamos o comportamento estático do parâmetro de ordem na criticalidade por meio da análise de escala de tamanho finito e obtivemos os expoentes críticos estáticos β e ν_\perp . Para diferentes valores de y_B e α , a análise de tamanho finito indicou que os expoentes críticos estáticos são os mesmos previstos pela classe de universalidade da Percolação Dirigida

³Modelo $A_{(ads)} + A_{(ads)} \longrightarrow A_{2(g)}$

⁴Modelo $A_{(ads)} + A_{(ads)} \longrightarrow A_2$ e $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$

(PD). O modelo também exibe um diagrama de fases no plano y_B versus α na forma de uma linha contínua que separa o estado ativo do estado absorvente. Investigamos ainda o comportamento dinâmico do sistema definindo um tempo característico τ para o sistema chegar ao estado saturado. Definindo a média do parâmetro de ordem como função do tempo para cada amostra foi possível calcular o expoente dinâmico $\nu_{||}$ e verificar que este expoente dinâmico está dentro da classe de universalidade da Percolação Dirigida.

Esta dissertação está dividida da seguinte maneira: no próximo capítulo, introduziremos o conceito da aproximação de campo médio, que é um importante método para se obter informações sobre o estado macroscópico do sistema, e descreveremos de maneira detalhada a aproximação de campo médio ao nível de sítios e de pares. O método de Monte Carlo e a análise de escala de tamanho finito para a obtenção dos expoentes críticos estáticos e dinâmicos serão tratados no capítulo 3. No capítulo 4, apresentaremos nossos resultados obtidos para a rede unidimensional na versão modificada do modelo monômero-monômero considerando uma taxa de dessorção α ao monômero B . Por fim, nossas conclusões e perspectivas serão apresentadas no último capítulo desta dissertação.

Capítulo 2

Aproximação de Campo Médio

2.1 Introdução

Neste capítulo, discutiremos o método de aproximação de campo médio, que é um importante método para se obter informações macroscópicas sobre o estado de um determinado sistema. Em sistemas fora do equilíbrio, estamos interessados em buscar uma solução simplificada e que, ao mesmo tempo, permita uma descrição macroscópica do sistema. No estudo das transições de fase, considera-se importante a correlação ou flutuações de grandezas do sistema em questão. O modelo de reação de superfície catalítica é um exemplo desses sistemas. Em princípio, há uma correlação inicial entre os sítios vazios da rede e, à medida que monômeros do tipo $A(B)$ chegam na rede, observa-se uma diminuição na fração de sítios vazios, seguida de um aumento na densidade de monômeros do tipo $A(B)$. À medida que o sistema evolui no tempo, as flutuações vão ficando mais suaves, dependendo da taxa de probabilidade de chegada de cada monômero $A(B)$.

Trataremos nas seções seguintes deste capítulo de descri-

ver as aproximações de campo médio em nível de sítios e pares independentes. Estas aproximações consistem em escrever as variações temporais das densidades de monômeros do tipo A e B que caracterizam o estado da superfície catalítica. A solução destas equações possibilita descrever o estado da rede, entender o estado macroscópico do sistema e obter seu diagrama de fases.

Consideremos uma superfície catalítica que está em contato com um reservatório infinito de monômeros rotulados por A e B . Os monômeros podem ser adsorvidos na rede e podem reagir de acordo com as seguintes regras:

1. $A_{(g)} + v \longrightarrow A_{(ads)},$
2. $B_{(g)} + v \longrightarrow B_{(ads)},$
3. $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)} + 2v.$

Aqui, os índices (ads) e (g) rotulam o monômero nos estados adsorvido e gasoso, respectivamente, e v indica um sítio vazio. Os dois primeiros passos descrevem a adsorção dos monômeros na superfície catalítica, enquanto o terceiro passo descreve a reação entre monômeros adsorvidos por sítios primeiros vizinhos. Estas regras descrevem os eventos que podem ocorrer em cada sítio, e estes eventos são descritos por uma dada taxa. Desta forma, estas taxas descrevem a mudança na configuração de cada sítio e são estabelecidas levando-se em conta o produto da probabilidade com que chega um monômero do tipo $A(B)$ na rede, o sítio vazio que o monômero ocupará e a configuração necessária do sítio primeiro vizinho (ou dos sítios primeiros vizinhos dependendo da aproximação escolhida) para que determinado evento ocorra.

No caso da regra 1 um monômero do tipo A encontra um sítio vazio e permanece adsorvido se os sítios primeiros vizinhos não estiverem ocupados por monômeros B , caso contrário, o monômero A reage e deixa a rede. Assim, o conjunto de todos os sítios e dos respectivos eventos que devem neles ocorrer são

descritos por taxas, e o conjunto de todas as taxas representa a evolução temporal do sistema. Para encontrarmos a solução microscópica para esse sistema teríamos que resolver um conjunto muito grande de equações diferenciais acopladas, o que seria impraticável. Por isso, a aproximação de campo médio consiste em aproximar a probabilidade de clusters contendo muitos sítios em termos da probabilidade de clusters contendo um número menor de sítios [27]. Por exemplo, o comportamento de um 1 sítio dependerá da probabilidade de 2 sítios. O comportamento de 2 sítios dependerá da probabilidade de 3 sítios e assim por diante. Isto levará a uma hierarquia infinita de correlações entre sítios e a aproximação de campo médio consiste em truncar esta hierarquia considerando cada sítio como estatisticamente independente.

Este tipo de reação que ocorre em uma superfície catalítica apresenta um diagrama de fases simples conforme descrito anteriormente: a superfície se torna saturada por monômeros A se $y_B < 1/2$ ou por monômeros do tipo B se $y_B > 1/2$. Somente se $y_B = 1/2$ a superfície apresenta uma fração de sítios vazios não nula, isto é, um estado ativo.

Neste trabalho, introduzimos a taxa de dessorção $\alpha \in (0, 1)$, ou seja, o monômero do tipo B pode ser dessorvido da rede sem reagir. Isto é o mesmo que considerar que o passo 2 se torne reversível, isto é, que a reação $B_{(ads)} \longrightarrow B_{(g)} + \nu$ possa ocorrer. Estudamos o comportamento estático do sistema, no limite controlado pela adsorção em uma rede linear, isto é, a taxa de reação entre os monômeros é infinitamente maior do que a adsorção dos monômeros na rede, e usamos as aproximações de campo médio em nível de sítios e pares para obtermos os estados estacionários do modelo, bem como seu diagrama de fases no plano $\alpha \times y_{B_C}$.

2.2 Aproximação de campo médio em nível de sítios

Na aproximação de campo médio em nível de sítios a correlação espacial entre sítios vizinhos é desprezada e todos os sítios são considerados como estatisticamente independentes. Dessa forma, definimos as densidades $p_i = N_i/N$ como sendo o número de sítios ocupados pela espécie i dividido pelo número total de sítios na rede. O subscrito i pode denotar A , B ou v sendo que estas densidades estão devidamente normalizadas

$$\sum_i p_i = p_A + p_B + p_v = 1. \quad (2.2.1)$$

Observemos que p_i pode ser interpretada como uma probabilidade.

Sendo assim, a probabilidade de um sítio da rede estar vazio é p_v . A evolução temporal do sistema é obtida a partir de equações diferenciais conhecidas como equações de ganho e perda, que representam a probabilidade de transição dos sítios da rede e que descrevem os passos de (1) a (3) apresentados acima. A tabela abaixo mostra os seguintes passos que podem ocorrer sobre a rede.

Tabela 2.1: Processo descrevendo as regras de (1) a (3) na aproximação de sítios.

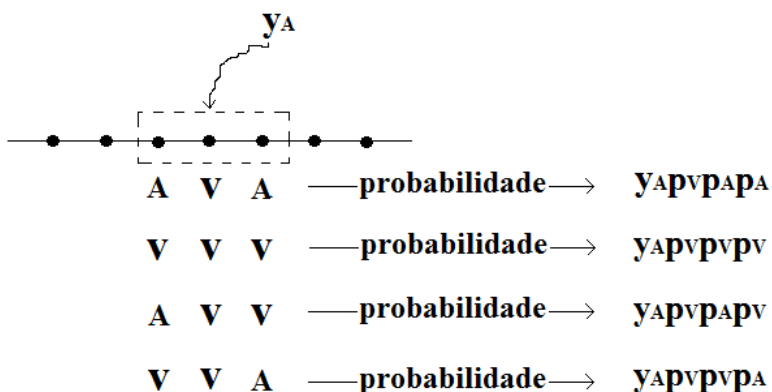
1. $A_{(g)} + v \longrightarrow A_{(ads)}$	2. $B_{(g)} + v \longrightarrow B_{(ads)}$
3. $A_{(g)} + v \longrightarrow AB_{(g)} \uparrow + v$	4. $B_{(g)} + v \longrightarrow AB_{(g)} \uparrow + v$

Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Por exemplo, para o processo 1, um monômero do tipo A na fase gasosa chega em um sítio vazio e permanece adsorvido

no sítio se seus primeiros vizinhos não estiverem ocupados por monômeros do tipo *B*. Isto é equivalente a seus sítios primeiros vizinhos estarem ocupados por monômeros do tipo *A*, ou vazios. É o que está representado na figura (2.2.1). Nesta figura, um monômero do tipo *A*, chega a um sítio vazio com probabilidade y_A e encontra um sítio vazio com probabilidade p_v .

Figura 2.2.1: Possíveis configurações dos sítios primeiros vizinhos para que um monômero do tipo *A* permaneça adsorvido na aproximação de sítios e as suas respectivas probabilidades.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Como na aproximação de sítios, os sítios são considerados descorrelacionados e estatisticamente independentes, a probabilidade de encontrar uma sequência de sítios primeiros vizinhos que favoreça a adsorção do monômero *A*, é o produto das probabilidades. Por exemplo, para o caso de um monômero *A* permanecer em um sítio vazio, dado que seus primeiros vizinhos estejam ocupados por monômeros do tipo *A*, a probabilidade desta configuração é o produto das probabilidades $y_A p_v p_A p_A$.

Desse modo, a taxa para que o evento 1, da tabela 2.1 é dada pela soma das probabilidades, isto é, $T_{S_1} = y_A p_v p_A^2 + y_A p_v p_v^2 + y_A p_v p_A p_v + y_A p_v p_v p_A$, em que o subíndice S_1 descreve a taxa para o evento 1, na aproximação de sítios. Note que embora a configuração *AVV* dos sítios seja fisicamente distinta da configuração *VVA*, elas ocorrem com a mesma probabilidade. Assim, a taxa $T_{S_1} = y_A p_v p_A^2 + 2y_A p_v p_A p_v + y_A p_v p_v^2$, e finalmente, taxa para que este processo ocorra na aproximação de sítios é $T_{S_1} = y_A p_v (p_A + p_v)^2$.

Já para o processo 3, um monômero do tipo *A* na fase gasosa chega em um sítio vazio e encontra pelo menos um monômero do tipo *B* em sua vizinhança. Então, eles reagem instantaneamente, formando o dímero *AB* que abandona imediatamente a rede, deixando dois sítios vazios na superfície. O processo 1 contribui para o aumento da densidade de monômeros *A* na rede e para o decréscimo da fração de sítios vazios. Com base na tabela 2.1 escrevemos as equações de ganho-perda,

$$\frac{dp_A}{dt} = T_{S_1} - T_{S_4} , \quad (2.2.2)$$

$$\frac{dp_B}{dt} = T_{S_2} - T_{S_3} , \quad (2.2.3)$$

sujeitas à condição de normalização dada pela equação (2.2.1). Tendo em vista que estamos considerando a dessorção de monômeros do tipo *B*, com probabilidade α , devemos inserir na equação (2.2.3) o termo αp_B que contribui para o decréscimo da densidade de monômeros *B* na rede. Após o cálculo de todas as

taxas, estas equações ficam escritas na forma

$$\frac{dp_A}{dt} = y_A p_v (p_A + p_v)^2 - y_B p_v [p_A^2 + 2p_A (p_B + p_v)], \quad (2.2.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_B}{dt} &= y_B p_v (p_B + p_v)^2 - y_A p_v [p_B^2 + 2p_B (p_A + p_v)] \\ &\quad - \alpha p_B \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

que, juntamente com a aplicação da condição de normalização expressa pela equação (2.2.1), ficam

$$\frac{dp_A}{dt} = y_A p_v (1 - p_B)^2 - y_B p_v [1 - (1 - p_A)^2], \quad (2.2.6)$$

$$\frac{dp_B}{dt} = y_B p_v (1 - p_A)^2 - y_A p_v [1 - (1 - p_B)^2] - \alpha p_B. \quad (2.2.7)$$

2.3 Aproximação de campo médio em nível de pares

Na aproximação de pares, introduzimos correlações entre sítios primeiros vizinhos através de probabilidades condicionais. Definimos dessa forma $P(i|j)$ como sendo a probabilidade condicional que um dado sítio esteja no estado i dado que seu primeiro vizinho esteja na configuração j .

Com esta definição, conseguimos estudar o comportamento das densidades de pares na rede e obter um diagrama de fases quantitativamente melhor do que o obtido na aproximação de sítios. Para isto, apresentamos na tabela 2.2 os possíveis pares existentes na rede. Os pares Av e vA , embora ocorram com a mesma probabilidade, são fisicamente distintos. O mesmo ocorre com os pares Bv e vB . Os pares AB e BA são proibidos de existirem na rede.

Tabela 2.2: Tabela que mostra os pares possíveis de existirem na rede.

	v	A	B
v	vv	vA	vB
A	Av	AA	×
B	Bv	×	BB

Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Definimos $p_{ij} = p_j P(i|j)$ como a probabilidade de encontrar um par da rede na configuração $i - j$ com $(i, j = A, B, v)$. As densidades de pares de sítios ocupados estão relacionadas por $p_i = \sum_j p_{ij}$, ou seja,

$$\begin{aligned}
 p_A &= p_{AA} + p_{Av} , \\
 p_B &= p_{BB} + p_{Bv} , \\
 p_v &= p_{vv} + p_{vA} + p_{vB} .
 \end{aligned}
 \tag{2.3.1}$$

Como os pares $i - j$ e $j - i$, embora fisicamente distintos, ocorrem com a mesma probabilidade, precisamos considerar somente as probabilidades dos pares p_{vv} , p_{Av} , p_{Bv} , p_{AA} e p_{BB} para descrever esse modelo. Assim, obtemos uma outra relação de vínculo entre as densidades de pares, dada por

$$p_{AA} + p_{BB} + p_{vv} + 2(p_{Av} + p_{Bv}) = 1 . \tag{2.3.2}$$

Na aproximação de pares independentes, assumimos que estas probabilidades são homogêneas e isotrópicas, variando apenas com o tempo, de acordo com a adsorção ou a dessorção dos

monômeros e a formação de dímeros na rede. A tabela 2.3 indica todas as possíveis mudanças na configuração de um par da rede.

Tabela 2.3: Mudanças na configuração de um dado par de sítios primeiros vizinhos da rede na aproximação de pares. Estas mudanças são provocadas pela adsorção de monômeros neste par central ou na sua vizinhança.

$\begin{smallmatrix} para \rightarrow \\ De \downarrow \end{smallmatrix}$	AA	BB	Av	Bv	vv
AA	\times	\times	T_{P_1}	\times	\times
BB	\times	\times	\times	T_{P_2}	\times
Av	T_{P_3}	\times	\times	\times	T_{P_4}
Bv	\times	T_{P_5}	\times	\times	T_{P_6}
vv	\times	\times	T_{P_7}	T_{P_8}	\times

Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Se um dado par estiver na configuração $v - v$, a adsorção de um monômero do tipo A num sítio vazio deste par pode mudar a configuração para $A - v$ ou $v - A$. Por exemplo, na aproximação de pares, a transição T_{P_3} representa o par central na configuração $A - v$ com um monômero A chegando no sítio direito do par central $A - v$, mudando a configuração deste par para $A - A$. Agora, o subíndice P , indica a taxa na aproximação de pares. A taxa com que esta transição ocorre é a mesma para a transição $v - A \rightarrow A - A$. Assim, os eventos $A - v \rightarrow A - A$ e $v - A \rightarrow A - A$ ocorrem com a mesma probabilidade. Portanto, a transição T_{P_3} ocorre com taxa

$$T_{P_3} = y_A p_{Av} \left(\frac{p_{Av}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right). \quad (2.3.3)$$

Para a transição T_{P_4} o cálculo é mais elaborado. Neste caso, temos que considerar dois caminhos possíveis: o monômero B chegando no sítio vazio do par $A - v$ ou chegando no primeiro vizinho do monômero A deste mesmo par. Neste caso, todas as possíveis distribuições dos monômeros A e B nos sítios primeiros vizinhos do par $A - v$ devem ser levadas em conta. Dessa forma, a taxa T_{P_4} pode ser escrita como

$$T_{P_4} = T_{P_{41}} + T_{P_{42}} , \quad (2.3.4)$$

na qual

$$T_{P_{41}} = p_{Av} \frac{p_{Av}}{p_A} y_B \left(\frac{1}{2} \frac{p_{Av}}{p_v} + \frac{p_{Bv}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right) \quad (2.3.5)$$

$$T_{P_{42}} = p_{Av} y_B \left(\frac{1}{2} \frac{p_{Av}}{p_v} + \frac{p_{Bv}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right) . \quad (2.3.6)$$

Atribuindo a taxa de dessorção α , as equações de ganho-perda para as densidades de pares p_{BB} e p_{Bv} são, respectivamente,

$$\frac{dp_{AA}}{dt} = 2(T_{P_3} - T_{P_1}) \quad (2.3.7)$$

$$\frac{dp_{Av}}{dt} = T_{P_1} + T_{P_7} - T_{P_3} - T_{P_4} \quad (2.3.8)$$

$$\frac{dp_{BB}}{dt} = 2(T_{P_5} - T_{P_2} - \alpha p_{BB}) \quad (2.3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_{Bv}}{dt} &= T_{P_2} + T_{P_8} - T_{P_5} - T_{P_6} + \alpha p_{BB} \\ &\quad - \alpha p_{Bv} \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

As equações de evolução temporal das densidades de pares p_{AA} , p_{BB} , p_{Av} , p_{Bv} , p_{vv} formam um conjunto de equações diferenciais sujeitas à condição de normalização dadas pela equação (2.3.2).

Capítulo 3

Método de Monte Carlo

Nesta seção, discutiremos o método de Monte Carlo juntamente com a análise de escala de tamanho finito. A análise de escala de tamanho finito é um procedimento empregado para determinar os expoentes críticos estáticos, β e ν_{\perp} , e os expoentes críticos dinâmicos τ , z e ν_{\parallel} .

Estes expoentes críticos descrevem o comportamento do tipo lei de potência das diferentes grandezas físicas que descrevem o sistema, quando o sistema se encontra nas proximidades do ponto crítico.

3.1 Método de Monte Carlo e simulações

O método de Monte Carlo foi desenvolvido por Von Neumann, Ulam e Metropolis, ao fim da Segunda Guerra Mundial, para estudar o coeficiente de difusão de neutrons em determinados materiais. O nome “Monte Carlo” foi idealizado por Metropolis em 1947 e usado por ele e Ulam em seu trabalho publicado em 1949 [28]. Apesar de ter despertado a atenção da comunidade científica da época, a lógica do método já era conhecida há bastante tempo. A contribuição de von Neumann e Ulam foi perceber que determinados problemas matemáticos podem ser tratados encon-

trando um análogo probabilístico que é, então, resolvido através de uma experiência de amostragem estocástica como, por exemplo, no cálculo do número π proposto pelo matemático italiano Lazzerini [28].

Atualmente, o Método de Monte Carlo pode ser descrito como método de simulação estatística que utiliza sequências de números aleatórios para desenvolver simulações. Em outras palavras, é visto como um método numérico para resolver problemas por meio de amostragem aleatória, fazendo do método de Monte Carlo um importante método numérico usado para resolver problemas de física estatística.

Em muitas aplicações práticas do método de Monte Carlo, o processo físico é simulado diretamente, sem necessidade de ser descrito por equações matemáticas que representam o comportamento do sistema, tais como na maioria dos métodos convencionais de discretização, que são aplicados em sistemas de equações diferenciais parciais ou ordinárias que descrevem o processo físico. O único requisito necessário é que o processo físico possa ser descrito por funções de densidade de probabilidade, que modelam o processo físico associado ao fenômeno observado.

Existem muitos algoritmos do método de Monte Carlo, tais como o algoritmo do método de integração, da amostragem por importância. Mas, um dos mais conhecidos é o método de Metropolis. Na Mecânica Estatística de equilíbrio nos interessa o cálculo de médias do tipo

$$\langle p \rangle = \frac{\sum_c p(c) \exp[-\beta \mathcal{H}(c)]}{\sum_c \exp[-\beta \mathcal{H}(c)]}, \quad (3.1.1)$$

onde a soma é sobre todas as c -ésimas configurações microscópicas de um sistema dado por um hamiltoniano [29, 30]. Por exemplo, no modelo de Ising unidimensional com N sítios, a

soma deve ser realizada sobre 2^N configurações. Para um número de sítios muito grande, a soma torna-se impossível utilizando a equação (3.1.1). Para efetuar cálculos numéricos, a estratégia para resolver este problema consiste em realizar a média aritmética sobre um número muito menor de configurações,

$$\langle p \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M p(c_i) \quad . \quad (3.1.2)$$

Na equação (3.1.2), M representa as configurações do sistema, p é uma dada propriedade do sistema e o índice c_i denota o estado gerado [12]. Esta estratégia faz com que a equação (3.1.2) forneça uma estimativa para o valor médio da equação (3.1.1). Como a ideia essencial do método de Monte Carlo consiste em escolher uma sequência de configurações independentes [30], o método caracteriza uma cadeia de Markov. Este fato contribui para saber em que circunstância o valor médio da grandeza p pode ser obtido por meio da média aritmética sobre o número L de configurações, conforme expressa pela equação (3.1.2). O fato do método de Monte Carlo caracterizar uma cadeia de Markov também contribui para responder qual o processo para escolher essas configurações.

Apresentaremos, nesta seção, um breve resumo de como foi implementado o método de Monte Carlo a este modelo. Primeiramente define-se uma variável temporal discreta, que está associada ao algoritmo que descreverá a evolução do sistema que se está estudando e, em cada intervalo de tempo, realizamos várias modificações na configuração do sistema.

Para o sistema estudado neste trabalho, tais mudanças na configuração implicam na adsorção de algum monômero na rede ou a dessorção dos dímeros que são formados na superfície catalítica. Em geral, este intervalo de tempo é definido como sendo L sorteios na rede, onde L é o número de sítios da rede. Escolhemos aleatoriamente os sítios da rede para a tentativa de adsorção

de alguma espécie de monômero. Se o sítio sorteado estiver ocupado por qualquer monômero, então partimos para o sorteio de um outro sítio.

Desta forma, cada sítio da rede é sorteado, em média, uma vez a cada L sorteios. Isto nos permite definir uma unidade de tempo, ou um passo de Monte Carlo, como sendo igual a L sorteios. Partindo desta definição torna-se claro que o intervalo de tempo escolhido é fixo e que o tempo constitui uma variável discreta. Assim, o procedimento usual para simular este modelo se dá da seguinte forma: um sítio vazio da rede é escolhido aleatoriamente e selecionamos, com probabilidade y_B , um monômero B para ser adsorvido. Se nenhum dos sítios primeiros vizinhos do sítio escolhido estiver ocupado por monômeros do tipo A , então o sítio escolhido será ocupado por um monômero do tipo B .

Dessa forma, o número de sítios vazios decresce de uma unidade. Caso contrário, se houver algum monômero do tipo A nos sítios primeiros vizinhos, então a reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \rightarrow AB_{(g)}$ ocorre, aumentando o número de sítios vazios em uma unidade. A probabilidade de chegada de monômeros A na rede é $y_A = 1 - y_B$. No entanto, caso o sítio escolhido esteja ocupado por um monômero do tipo B , então este monômero é escolhido para ser dessorvido do sítio e, então, com probabilidade $\alpha \in (0, 1)$ o monômero B é dessorvido, deixando a rede. Por outro lado, se um sítio selecionado já estiver ocupado por um monômero A o processo é encerrado e um novo sorteio se inicia.

3.2 Simulação dos estados estacionários

As simulações começaram com a rede inicialmente vazia e o tempo necessário para o sistema alcançar o estado saturado depende do tamanho do próprio sistema e do valor do parâmetro de controle y_B . Para os tamanhos de rede utilizados é esperado

que, devido às flutuações, o sistema alcance um estado caracterizado por uma superfície completamente coberta para quaisquer valores de y_B .

As simulações mostraram que para valores de y_B abaixo de um valor crítico y_{B_c} , o sistema satura com monômeros do tipo A. Com a inserção da taxa de desorção α é possível ver que o valor de y_{B_c} depende do valor de α . Acima do valor de y_{B_c} o sistema evolui para um estado estacionário ativo com uma fração de sítios vazios não nula por um longo período de tempo, até que uma grande flutuação leve o sistema ao estado absorvente do qual o sistema não pode mais escapar.

De fato, este estado estacionário ativo é característico de um estado metaestável. O comportamento do parâmetro de ordem do sistema, que é a fração de sítios vazios, foi observado para estes estados metaestáveis, o qual exibe flutuações em torno do valor médio. Realizamos simulações para vários tamanhos de rede e consideramos os cálculos nas proximidades do ponto crítico. Para obtermos os expoentes críticos, realizamos uma análise de escala de tamanho finito para o parâmetro de ordem, em função de y_B , nas vizinhanças do ponto crítico.

Para estudarmos o comportamento crítico do parâmetro de ordem p_v , realizamos uma análise de escala, assumindo que o parâmetro de ordem possa ser descrito por uma função homogênea generalizada das variáveis L e $\Delta = y_B - y_{B_c}$, ou seja,

$$p_v = \lambda p_v(\lambda^a L, \lambda^b \Delta), \quad (3.2.1)$$

em que λ é um parâmetro arbitrário e a e b são dois expoentes a serem determinados. Devido ao fato de λ ser arbitrário, podemos tomar $\lambda = L^{-1/a}$, de forma que a equação (3.2.1) pode ser reescrita na forma [31]

$$p_v = L^{-1/a} f(\Delta L^{-\frac{b}{a}}). \quad (3.2.2)$$

Aqui, a função $f(x)$ possui as seguintes propriedades: no ponto crítico, onde $\Delta = 0$, $f(x) \sim 1$. Nas vizinhanças do ponto crítico, e no limite termodinâmico onde $L \rightarrow \infty$, a função $f(x)$ deve apresentar o comportamento assintótico $f(x) \sim x^c$, onde c é um expoente a ser determinado. Supondo que $\Delta \ll 1$ no limite de tamanho infinito do sistema podemos considerar que $p_v \sim \Delta^\beta$, isto é, $p_v \sim (y_B - y_{B_c})^\beta$.

Neste caso, podemos escrever $\Delta^\beta \sim L^{-1/a} \Delta^c L^{-bc/a}$. No entanto, para que esta equação seja válida devemos ter $c = \beta$ e $b = -1/\beta$. Considerando também que no limite $\Delta \rightarrow 0$ a função $f(x) \rightarrow 1$ e $p_v \sim L^{-1/a} \sim \xi^{-1/a}$, já que o comprimento de correlação torna-se do tamanho do sistema. No limite de sistema infinito o comprimento de correlação ξ diverge como $\xi \sim \Delta^{-v_\perp}$, definindo o expoente crítico do comprimento de correlação v_\perp .

Desta forma, obtemos a seguinte relação de escala para o comportamento estacionário do parâmetro de ordem, em função do tamanho finito do sistema e de sua distância ao ponto crítico Δ ,

$$p_v \sim L^{-\frac{\beta}{v_\perp}} f\left(\Delta L^{\frac{1}{v_\perp}}\right). \quad (3.2.3)$$

Para um sistema de tamanho finito que é levado ao ponto crítico, $p_v \sim L^{-\beta/v_\perp}$ e podemos obter a razão β/v_\perp por meio de um gráfico da fração de sítios vazios em função do tamanho linear da rede em uma escala logarítmica. Dessa maneira, o ponto crítico será determinado pela curva que apresentar um comportamento linear na escala log-log.

Para realizar a análise de escala de tamanho finito para o parâmetro de ordem considera-se, para cada tamanho do sistema um número de simulações com várias amostras independentes nas proximidades do ponto crítico.

3.3 Simulação do estado dinâmico

Analizamos também o comportamento temporal do modelo, investigando o comportamento dinâmico do parâmetro de ordem, p_v , na região crítica. Definindo τ como sendo o tempo característico necessário para que o sistema entre no estado absorvente. Este tempo característico depende do tamanho do sistema bem como do valor do parâmetro y_B . Para um sistema infinito, esse tempo diverge segundo a lei de potência

$$\tau \sim \Delta^{-\nu_{\parallel}}. \quad (3.3.1)$$

A expressão para τ pode ser obtida considerando várias amostras do sistema, fora da criticalidade, onde podemos considerar que a fração de sítios vazios assume uma relaxação do tipo exponencial, isto é, $p_v^{(i)} \sim e^{-t/\tau_i}$ onde o índice i rotula a i -ésima amostra. Se pensarmos em $p_v^{(i)}$ como sendo uma distribuição de probabilidades do tipo exponencial para a variável t [12] podemos calcular o primeiro momento para a i -ésima amostra

$$\langle t \rangle_i = \frac{\sum_{t=0}^{\infty} t p_v^{(i)}}{\sum_{t=0}^{\infty} p_v^{(i)}}, \quad (3.3.2)$$

na qual o denominador é um fator de normalização. Ao assumirmos a forma exponencial para p_v podemos calcular esta média e obter $\langle t \rangle_i = \tau_i$, mostrando que τ_i é a medida de um tempo característico que define o tempo médio para uma amostra se tornar completamente saturada por monômeros, ou ainda, o tempo médio de sobrevivência de cada amostra [31].

Como esse tempo varia de amostra para amostra, convém realizarmos o cálculo de uma média sobre várias amostras, então

$$\tau = \langle \tau_i \rangle \quad \text{ou} \quad (3.3.3)$$

$$\tau = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_i \quad , \quad (3.3.4)$$

em que N é o número de amostras. A equação (3.3.4) depende do tamanho L do sistema e do valor do parâmetro y_B e podemos obter uma lei de escala [32] para o tempo médio como sendo

$$\tau \sim L^z \psi(\Delta L^{1/v_\perp}), \quad (3.3.5)$$

onde a função universal $\psi(x)$ é tal que $\psi(x) \sim 1$ para $x \rightarrow \infty$ e $\psi(x) \sim x^{-v_\parallel}$ quando $x \rightarrow 0$. No limite em que $x \rightarrow \infty$ a equação (3.3.1) pode ser obtida. Para este fim, devemos considerar $z = v_\parallel/v_\perp$. Pode-se obter o valor do expoente crítico z calculando τ em função do tamanho L da rede no ponto crítico, visto que o gráfico na escala log-log fornece uma linha reta com inclinação z , isto é o que mostraremos no próximo capítulo.

Uma outra forma de obtermos os expoentes críticos é estudando a evolução temporal do parâmetro de ordem no ponto crítico. No ponto crítico, a relaxação exponencial não é mais válida e supomos um decaimento do tipo lei de potência, até alguma flutuação levar o sistema ao estado absorvente. Podemos

generalizar a equação (3.2.3) incluindo a dependência temporal do parâmetro de ordem.

Assumindo novamente que p_v seja dada por uma função homogênea generalizada, escrevemos

$$p_v = \lambda p_v \left(\lambda^a t, \lambda^b L, \lambda^c \Delta \right), \quad (3.3.6)$$

na qual t é a variável tempo. Escolhendo convenientemente $\lambda = L^{-1/b}$, segue que

$$p_v \sim L^{-1/b} \psi \left(t L^{-a/b}, \Delta L^{-c/b} \right). \quad (3.3.7)$$

No limite em que $t \rightarrow \infty$, $p_v \sim L^{-1/b} \tilde{\psi} \left(\Delta L^{-c/b} \right)$ deve reproduzir os estados estacionários. De fato, conforme a equação (3.2.3), no ponto crítico $p_v \sim L^{-\beta/v_\perp}$. Assim obtemos $1/b = \beta/v_\perp$, desde que a função $\tilde{\psi}(x) \sim 1$ quando $x \rightarrow 0$. No limite de um sistema infinito e nas proximidades do ponto crítico a equação $p_v \sim (y_B - y_{B_c})^\beta$ também pode ser obtida o que nos fornece $c = -1/\beta$. Dessa forma, temos

$$p_v \sim L^{-\frac{\beta}{v_\perp}} \psi \left(t L^{-a\beta/v_\perp}, \Delta L^{1/v_\perp} \right) \quad (3.3.8)$$

Podemos obter o expoente a da seguinte forma: considerando um sistema infinito na criticalidade, ξ e τ são, respectivamente, as escalas de comprimento e tempo e cada uma delas varia de acordo com as relações $\xi \sim \Delta^{-v_\perp}$ e $\tau \sim \Delta^{-v_\parallel}$ [12]. Estas duas expressões nos permitem escrever que $p_v \sim$

$\Delta^\beta \phi \left(\Delta^{a\beta - v_\parallel} \right)$. No ponto crítico, o parâmetro de ordem deve se anular de acordo com a equação $p_v \sim (y_B - y_{B_c})^\beta$. Para que isto ocorra, a função $g(x)$ deve ser independente de x , isto é, $g(x) \sim 1$. Isto permite concluir que $a = v_\parallel / \beta$ e nos possibilita escrever a relação de escala para o parâmetro de ordem como sendo

$$p_v \sim L^{-\frac{\beta}{v_\perp}} F \left(tL^{-z}, \Delta L^{\frac{1}{v_\perp}} \right). \quad (3.3.9)$$

Uma maneira de obter o comportamento temporal do parâmetro de ordem, no ponto crítico, é considerar, para um tempo fixo t , todas as amostras, isto é, aquelas que sobreviveram e aquelas que entraram no estado absorvente no tempo t [32]. Definindo $\mu = \langle p_v(t, L) \rangle_s$ como a média do parâmetro de ordem, no ponto crítico, sobre muitas amostras, sendo que esta quantidade depende do tempo e do tamanho da rede.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

Nesta seção, apresentaremos os resultados da aplicação da teoria de campo médio em nível de sítios e pares independentes, bem como as simulações de Monte Carlo. Pode-se observar que os três diferentes métodos descrevem cada vez melhor o processo físico associado ao sistema. Na aproximação de campo médio em nível de sítios, é possível observar, partindo da análise das equações de ganho e perda, que há uma transição de fase para o valor $y_B = 1/2$.

Já na aproximação de campo médio em nível de pares é possível observar que o ponto crítico depende do valor do parâmetro α e obter também um diagrama de fases que fornece o conjunto de pontos (α, y_B) , que levam o sistema para o estado absorvente ou para o estado ativo. Finalmente, através das simulações de Monte Carlo é possível confirmar os resultados obtidos na aproximação em nível de sítios e pares e obter os expoentes críticos do sistema, expoentes estes que classificam o sistema na classe de universalidade da Percolação Dirigida.

4.2 Aproximação de sítios

Os estados estacionários do sistema são obtidos impondo que as equações (2.2.4) e (2.2.5) sejam nulas. Portanto,

$$p_v \left\{ y_A (1 - p_B)^2 - y_B \left[1 - (1 - p_A)^2 \right] \right\} = 0, \quad (4.2.1)$$

$$p_v \left\{ y_B (1 - p_A)^2 - y_A \left[1 - (1 - p_B)^2 \right] \right\} - \alpha p_B = 0. \quad (4.2.2)$$

Pela equação (4.2.1) obtemos que $p_v = 0$ é uma possível solução, correspondendo a um estado saturado. Por outro lado, se $p_v = 0$ na equação (4.2.2), então $p_B = 0$. Logo, esta condição caracteriza um estado estacionário absorvente no qual a rede é saturada por monômeros do tipo A. Se nós considerarmos agora que $p_v \neq 0$, então devemos ter, na equação (4.2.1),

$$y_A (1 - p_B)^2 - y_B \left[1 - (1 - p_A)^2 \right] = 0, \quad (4.2.3)$$

que substituída na equação (4.2.2) fornece

$$p_B = \frac{p_v}{\alpha} (2y_B - 1). \quad (4.2.4)$$

Por esta equação, obtemos que, para $y_B < \frac{1}{2}$, o único estado estacionário possível é o estado envenenado por monômeros do tipo A. Se $y_B = \frac{1}{2}$ ainda obtemos $p_B = p_v = 0$ e, se $y_B > \frac{1}{2}$, encontramos todas as densidades diferentes de zero, caracterizando um estado estacionário ativo. Substituindo a equação (4.2.4) na equação (4.2.3), obtemos

$$p_A = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{1 - y_B}{y_B}\right) \left[1 - (2y_B - 1) \frac{p_v}{\alpha}\right]^2}. \quad (4.2.5)$$

Por fim, se substituirmos essa equação, juntamente com a equação (4.2.4), na condição de normalização dada pela equação (2.2.1) teremos

$$p_v = \frac{B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \quad (4.2.6)$$

sendo que

$$A = \frac{1}{y_B} \left(\frac{2y_B - 1}{\alpha}\right)^2 + 2 \left(\frac{2y_B - 1}{\alpha}\right) + 1, \quad (4.2.7)$$

$$B = 2 \left(\frac{1 - y_B}{y_B}\right) \left(\frac{2y_B - 1}{\alpha}\right), \quad (4.2.8)$$

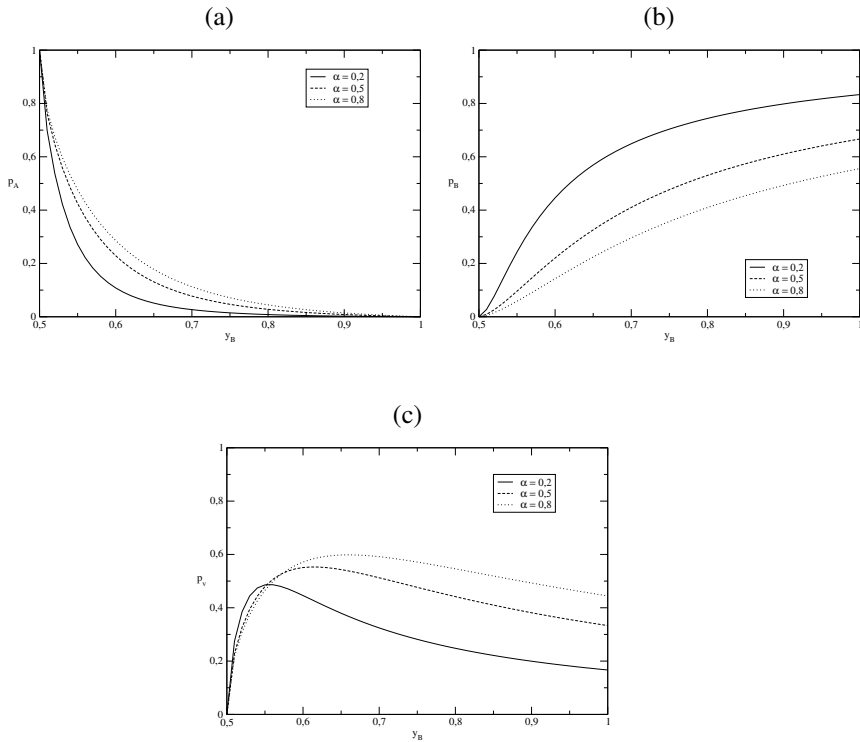
$$C = \frac{1 - 2y_B}{y_B}, \quad (4.2.9)$$

fornecendo a fração de sítios vazios no estado estacionário como função dos parâmetros do modelo y_B e α . O valor $y_{B_c} = \frac{1}{2}$ denota uma transição de fase contínua. Pelo fato desta transição ocorrer entre um estado estacionário ativo e um estado estacionário absorvente, de acordo com a conjectura de Grassberger [25], essa transição deve estar na classe de universalidade da Percolação Dirigida, sendo que o parâmetro de ordem é a fração de sítios vazios, p_v , e o expoente crítico β , associado ao parâmetro de ordem, é definido por $p_v \sim (y_B - y_{B_c})^\beta$. É possível mostrar a partir da equação (4.2.6) que $p_v \sim (y_B - 1/2)^{1/2}$ nesta aproximação

de campo médio em nível de sítios, fornecendo o valor $\beta = 1/2$ para o expoente crítico do parâmetro de ordem do modelo, e $y_{B_c} = 1/2$ para o valor crítico do parâmetro y_B .

As figuras (4.2.1a) e (4.2.1b) mostram as densidades estacionárias de A e B na rede, respectivamente, em função de y_B , para diferentes valores do parâmetro α , e a figura (4.2.1c) mostra a correspondente fração de sítios vazios.

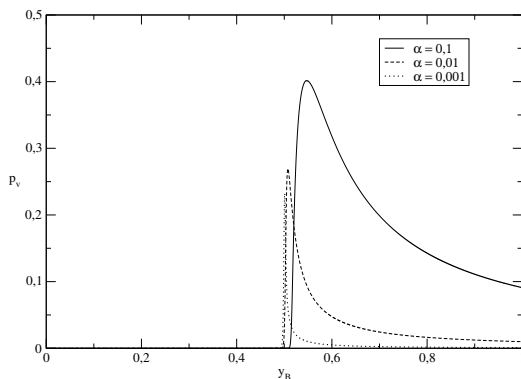
Figura 4.2.1: Densidade de monômeros A como função de y_B para diferentes valores da probabilidade de dessorção α .



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Observa-se que a densidade de monômeros do tipo A não muda apreciavelmente com a probabilidade de dessorção de monômeros do tipo B , enquanto que esta probabilidade afeta a densidade de monômeros B e a fração de sítios vazios. Ainda pode ser observado, pela figura (4.2.2), que no limite em que $\alpha \rightarrow 0$ obtemos o comportamento esperado do modelo monômero-monômero, ou seja, para $y_B < 1/2$ o sistema evolui para um estado absorvente saturado com monômeros do tipo A e para $y_B > 1/2$ a rede satura com monômeros do tipo B . Somente para $y_B = 1/2$ o sistema apresenta um estado ativo, com $p_v = \sqrt{2} - 1$.

Figura 4.2.2: Fração de sítios vazios em função y_B para diferentes valores de $\alpha \rightarrow 0$.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Realizamos a análise de estabilidade (Apêndice A), calculando os autovalores da matriz jacobiana J dada por,

$$J = \begin{bmatrix} 2y_B - 1 & 2y_B - 1 \\ 0 & -\alpha \end{bmatrix}. \quad (4.2.10)$$

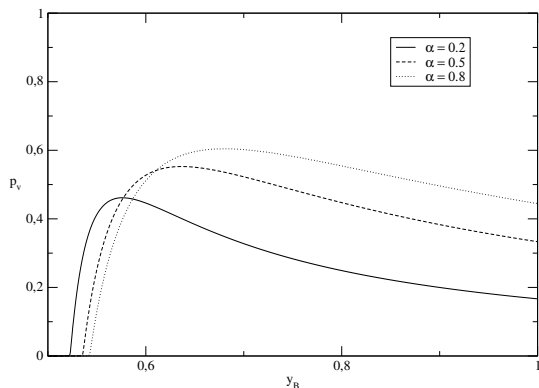
Resolvendo o polinômio característico e calculando o determinante da matriz, $\det|J - \lambda I| = 0$, obtivemos $\lambda_1 = 2y_B - 1$ e $\lambda_2 = -\alpha$ como autovalores da matriz.

A análise de estabilidade foi realizada no ponto de equilíbrio caracterizado por $p_A^* = 1$ e $p_B^* = 0$. Pode-se notar que $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ se $y_B < 1/2$, o que caracteriza, de acordo com a teoria de análise de estabilidade [33], um nó estável. De fato, para $p_A^* = 1$ e $p_B^* = 0$ temos a rede caracterizada por um estado saturado por monômeros do tipo A, indicando que a fase saturada de monômeros A é estável para valores de $y_B < 1/2$. A análise de estabilidade permite verificar o comportamento estável de uma fase do sistema ($p_A^* = 1$) quando é feita uma pequena perturbação no parâmetro de controle. Além disso, para esta fase ser estável $y_B < 1/2$, o que nos indica que na aproximação de sítio o valor crítico $y_{BC} = 1/2$, e que independe de α , pois os autovalor λ_1 não dependem da taxa de dessorção α .

4.3 Aproximação de pares

As equações de evolução temporal das densidades de pares $p_{AA}, p_{BB}, p_{Av}, p_{Bv}$ e p_{vv} formam um conjunto de equações diferenciais sujeitas a condição de normalização dada pela equação (2.3.2). Resolvemos este sistema de equações diferenciais não-lineares acopladas aplicando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Apresentamos na figura (4.3.1) a solução numérica das equações de ganho e perda na aproximação campo médio em nível de pares para a fração de sítios vazios na rede, que é o parâmetro de ordem do modelo, em função do parâmetro de controle y_B e para três diferentes valores da probabilidade de dessorção α .

Figura 4.3.1: Fração de sítios vazios p_v versus y_B para três diferentes valores de α , na aproximação de pares independentes.

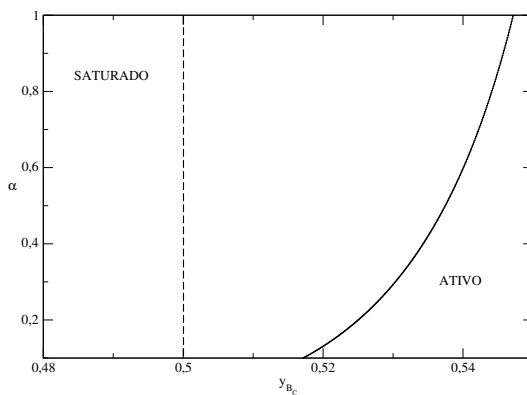


Fonte: produção do próprio autor, 2016.

O comportamento das densidades de monômeros dos tipos A e B é semelhante ao observado na aproximação de campo médio em nível de sítios. Observamos, na figura (4.3.1), que o ponto crítico y_{B_c} depende do valor do parâmetro α .

Um diagrama de fases no plano $\alpha \times y_{B_c}$ pode ser obtido nestas duas aproximações, sendo que este diagrama informa as combinações dos valores para a taxa de dessorção e de chegada de monômeros B , para os quais o sistema evolui para o estado absorvente ou ativo. Uma linha de transição contínua separa estas duas fases e o diagrama obtido pelas aproximações de sítios e de pares é mostrado na figura (4.3.2).

Figura 4.3.2: Diagrama de fases do modelo nas aproximações de sítios (linha tracejada) e de pares. Para os valores de α e y_B que estiverem à direita das linhas o sistema evoluirá para o estado estacionário ativo.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

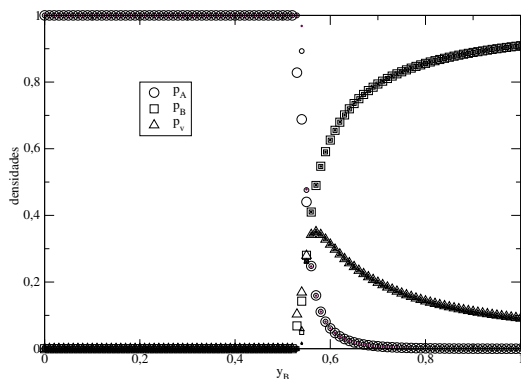
4.4 Simulações de Monte Carlo

O intervalo de tempo é definido como sendo L sorteios na rede, isto é, os sítios da rede são escolhidos de maneira aleatória para tentativas de adsorção de algum monômero. Se o sítio sorteado estiver ocupado por qualquer monômero, então o sorteio de um outro sítio tem início. Um sítio vazio da rede é escolhido aleatoriamente e selecionamos, com probabilidade y_A , um monômero A para ser adsorvido. Se nenhum dos sítios primeiros vizinhos do sítio escolhido estiver ocupado por monômeros do tipo B , então o sítio escolhido será ocupado por um monômero do tipo A . Se houver algum monômero do tipo B nos sítios primeiros vizinhos, então a reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \longrightarrow AB_{(g)}$ ocorre e um par de monômeros AB deixa a rede. A probabilidade de chegada de monômeros B na rede é $y_B = 1 - y_A$ e o mesmo processo ocorre para a chegada de monômeros do tipo B na rede.

No entanto, caso o sítio escolhido esteja ocupado por um monômero do tipo B , então este monômero é escolhido para ser dessorvido do sítio e, então, com probabilidade $\alpha \in (0, 1)$, o monômero B é dessorvido deixando a rede. Por outro lado, se um sítio selecionado já estiver ocupado por monômeros A , o processo é encerrado e um novo sorteio se inicia.

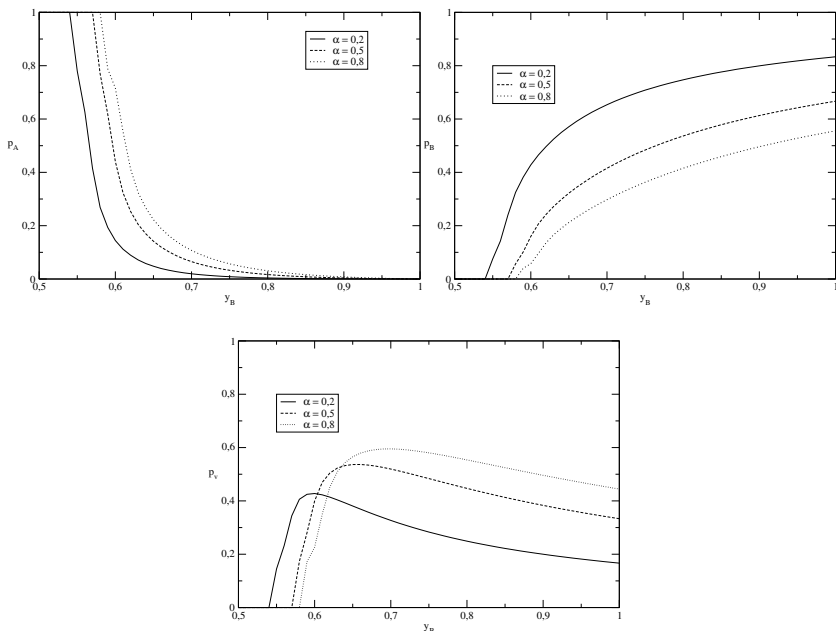
As simulações foram realizadas para diferentes tamanhos de rede e realizamos os cálculos das densidades após o tempo transiente, isto é, o tempo para o sistema alcançar o estado estacionário. Este estado estacionário é metaestável porque, após um período de tempo suficientemente longo, flutuações levarão o sistema para um estado absorvente. Os valores das densidades dos monômeros e a fração dos sítios vazios na rede foram determinados para diferentes valores dos parâmetros α e y_B , e médias foram calculadas em um conjunto de várias amostras independentes. A figura (4.4.1) mostra as densidades de monômeros A e B com a fração de sítios vazios, em função de y_B , para diferentes tamanhos de rede e para o valor $\alpha = 0, 1$.

Figura 4.4.1: Densidades de monômeros A e B e a fração de sítios vazios como função de y_B para rede de tamanho $L = 50, 100, 200, 400$, e 800 , que correspondem aos diferentes tamanhos de símbolos. A simulação foi realizada para $\alpha = 0, 1$.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Figura 4.4.2: Densidades de monômeros A e B e a fração de sítios vazios em função de y_B , para diferentes valores de α .



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

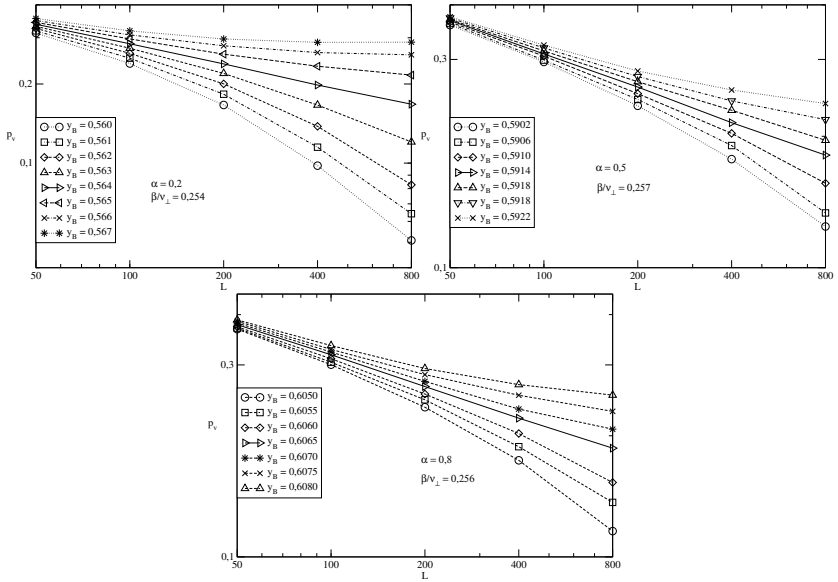
Plotamos na figura (4.4.2) as densidades de monômeros A e B respectivamente e o gráfico correspondente a fração de sítios vazios, como função de y_B , para diferentes valores do parâmetro α . Podemos observar que para valores de y_B abaixo do valor crítico y_{B_c} a rede só satura com monômeros do tipo A . É fácil verificar que o valor crítico y_{B_c} depende da probabilidade de desorção de monômeros B . Acima deste valor crítico, o sistema evolui para um estado estacionário ativo cuja fração de sítios vazios é não nula. Destes resultados, pode-se concluir que a fração

de sítios vazios é o parâmetro de ordem do sistema e, na vizinhança do ponto crítico, podemos considerar que $p_v \sim \Delta^\beta$ onde $\Delta = y_B - y_{B_c}$. Assumimos que, na região crítica, o parâmetro de ordem se comporta como

$$p_v \sim L^{-\frac{\beta}{v_\perp}} f(\Delta L^{\frac{1}{v_\perp}}), \quad (4.4.1)$$

em que f é uma função de escala que tem a propriedade $f(0) \sim 1$ e $f(x) \sim x^\beta$ para $x \rightarrow \infty$. O expoente v_\perp é definido como o expoente de comprimento de correlação espacial, isto é, o expoente que descreve a correlação entre sítios na rede no ponto crítico, medindo a correlação do parâmetro de ordem sobre o sistema. No ponto crítico, o gráfico do parâmetro de ordem p_v , versus o tamanho da rede na escala log-log deve ser uma linha reta cuja inclinação vale $-\beta/v_\perp$. A figura (4.4.3) mostra o gráfico de $p_v \times L$ para diferentes valores dos parâmetros α e y_B .

Figura 4.4.3: Gráfico na escala log-log de $p_v \times L$ para diferentes valores do parâmetro y_B e para o valor do parâmetro $\alpha = 0,2, 0,5$ e $0,8$, nas proximidades do ponto crítico. A inclinação da linha reta dá a razão $-\beta/v_\perp$, indicada na figura.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

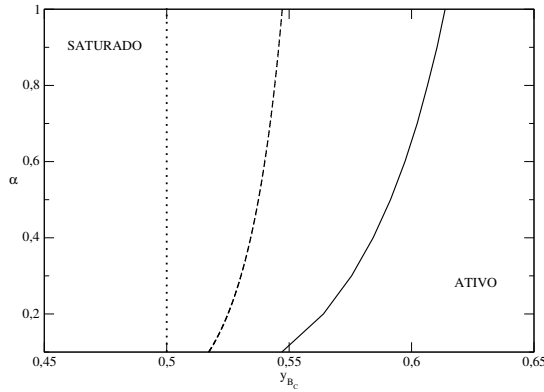
Estes valores foram calculados realizando um ajuste linear dos dados da simulação. Para realizar a análise de escala de tamanho finito para o parâmetro de ordem, um número de simulações independentes foi realizada nas proximidades do ponto crítico para cada tamanho de rede. Com os dados obtidos no estado estacionário ativo, foi realizado uma média aritmética da razão β/v_\perp . A tabela 4.1 mostra o valor crítico de y_B para diferentes valores do parâmetro de desordem α e a correspondente razão $-\beta/v_\perp$.

Tabela 4.1: Valor crítico do parâmetro y_B e a correspondente razão β/v_\perp para diferentes valores de α .

α	y_{B_C}	β/v_\perp
0,1	0,547	0,275
0,2	0,564	0,254
0,3	0,5755	0,260
0,4	0,5843	0,262
0,5	0,5914	0,257
0,6	0,5973	0,263
0,7	0,6023	0,249
0,8	0,6065	0,256
0,9	0,6104	0,253

Fonte: próprio autor, 2016.

Figura 4.4.4: Diagrama de fases obtido por simulação de Monte Carlo (linha contínua). As linhas pontilhada e tracejada se referem ao diagrama de pares na aproximação de campo médio de sítios e pares, respectivamente.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

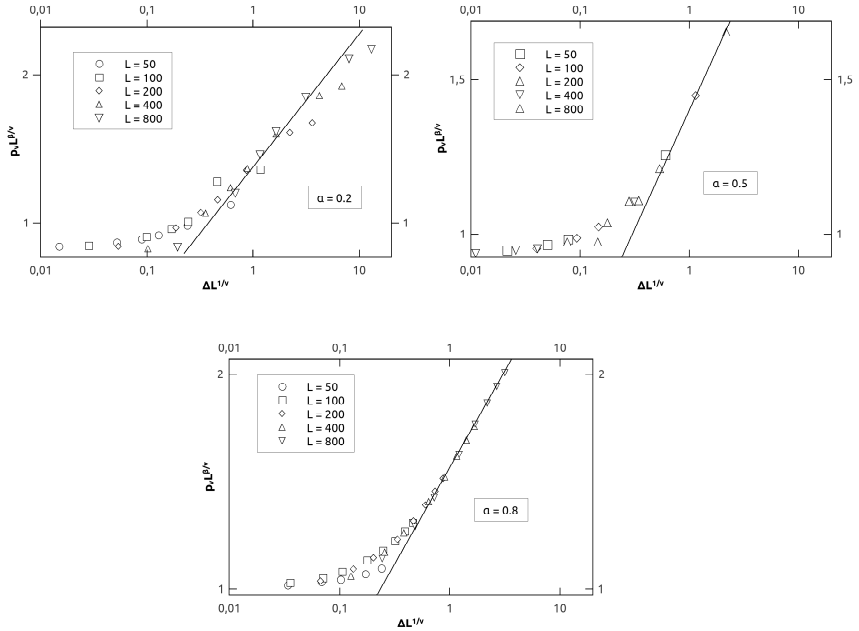
A figura (4.4.4) mostra o diagrama de fases obtido com os valores de y_{B_c} da tabela 4.1. O diagrama de fases indica os valores de y_B e α para os quais o sistema evolui para o estado envenenado ou para o estado estacionário ativo. Iniciando a simulação com valores de y_B e α à esquerda da linha, o sistema evolui para um estado envenenado. Por outro lado, se iniciarmos a simulação com valores à direita da linha o sistema evolui para um estado estacionário ativo.

Da tabela 4.1 obtemos o valor médio $\langle \beta / v_{\perp} \rangle = 0,258$. O resultado apresenta uma boa concordância com o melhor valor encontrado para a classe de universalidade da Percolação Dirigida [17]. Além disso, o modelo revela uma transição contínua de um estado estacionário ativo para um estado saturado, que é consistente com a conjectura de Grassberger [25].

Para obtermos os valores corretos dos expoentes β e v_{\perp}

plotamos o gráfico das quantidades $p_v L^{\beta/v_\perp}$ versus $\Delta L^{1/v_\perp}$ numa escala log-log para vários tamanhos de rede e diferentes valores de α . A figura (4.4.5) mostra o colapso do parâmetro de ordem p_v para tamanhos de rede diferentes. Os colapsos foram obtidos com os seguintes valores de parâmetros: $\beta = 0,27(2)$, $v_\perp = 1,08(3)$, $y_{B_c} = 0,5636(4)$ para $\alpha = 0,2$; $\beta = 0,26(2)$, $v_\perp = 1,08(2)$, $y_{B_c} = 0,5915(1)$ para $\alpha = 0,5$; e $\beta = 0,27(1)$, $v_\perp = 1,08(2)$, $y_{B_c} = 0,6065(1)$ para $\alpha = 0,8$. Podemos observar que a razão β/v_\perp é consistente com a razão encontrada na tabela 4.1 e que ambos também são consistentes com os valores dos expoentes críticos estáticos da Percolação Dirigida.

Figura 4.4.5: Colapso dos valores do parâmetro de ordem p_v para diferentes tamanhos de rede L . A inclinação da linha reta, em cada figura, nos dá o valor do expoente crítico β . Na figura $\beta = 0,27(2)$ para $\alpha = 0,2$, $\beta = 0,26(2)$ para $\alpha = 0,5$ e $\beta = 0,27(1)$ para $\alpha = 0,8$.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Estudamos também o comportamento temporal do modelo. Para isto, definimos o tempo característico τ como sendo o tempo para um sistema finito chegar ao estado saturado. Assim,

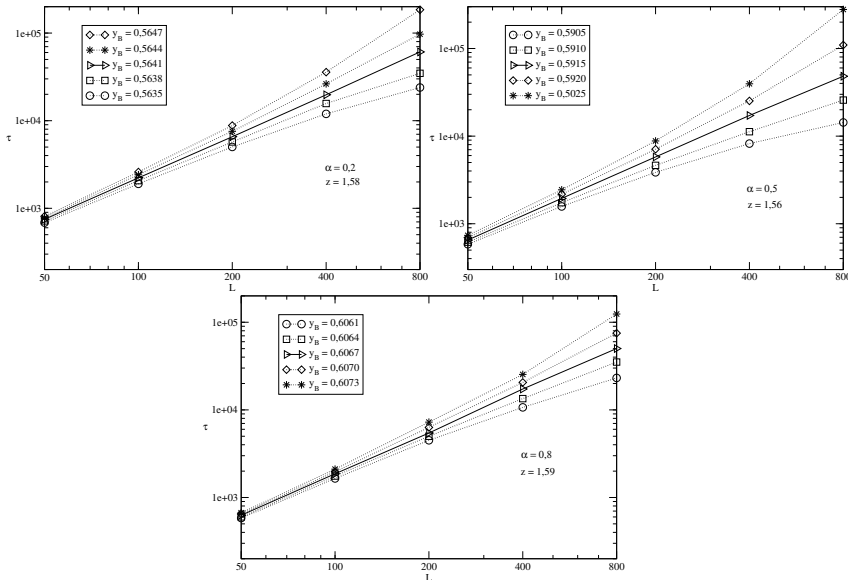
$$\tau = \left\langle \frac{\sum_t t p_v}{\sum_t p_v} \right\rangle_s, \quad (4.4.2)$$

que é função do tamanho do sistema L , do parâmetro y_B e do valor do parâmetro α . O índice s na equação (4.4.2) denota uma média sobre muitas amostras independentes. Próximo ao ponto crítico $\tau \sim \Delta^{-v_{\parallel}}$ e, definindo o expoente crítico v_{\parallel} como o comprimento de correlação temporal, a análise de escala de tamanho finito fornece

$$\tau \sim L^z \psi \left(\Delta L^{1/v_{\perp}} \right), \quad (4.4.3)$$

tal que no ponto crítico $\tau \sim L^z$, e $z = v_{\parallel}/v_{\perp}$. Na figura (4.4.6) mostramos os gráficos na escala log-log do tempo característico τ em função do tamanho de rede L para diferentes valores de y_B e α .

Figura 4.4.6: Gráfico log-log de p_v versus L para valores do parâmetro y_B próximo do ponto crítico para $\alpha = 0, 2, 0, 5$ e $0, 8$.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Com os valores de v_{\perp} obtidos do colapso das curvas nas figuras (4.4.5), juntamente com os valores de z obtidos nas figuras (4.4.6), calculamos v_{\parallel} , uma vez que $v_{\parallel} = zv_{\perp}$. Deste modo, obtemos $v_{\parallel} = 1,71(4)$, $1,68(6)$, e $1,72(4)$ para $\alpha = 0,2, 0,5$ e $0,8$ respectivamente. O comportamento temporal do parâmetro de ordem no ponto crítico foi estudado definindo

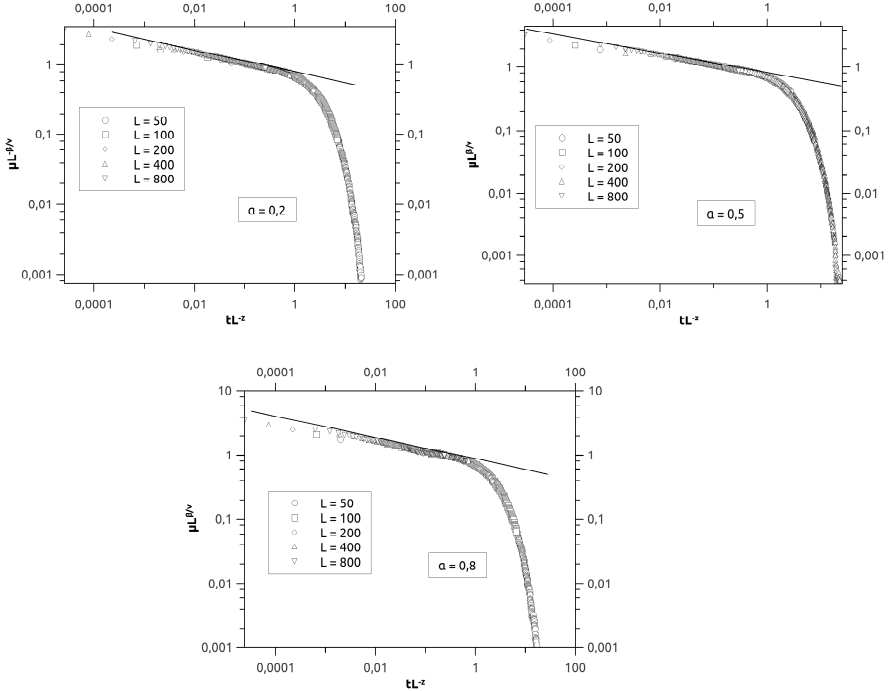
$$\mu = \langle p_v(t, L) \rangle_s, \quad (4.4.4)$$

que na região crítica assume a função de escala

$$\mu \sim L^{-\beta/v_{\perp}} \Omega\left(\frac{t}{L^z}\right). \quad (4.4.5)$$

Em intervalos de tempo curtos ($t \ll L^z$) e no limite termodinâmico ($L \rightarrow \infty$), esta quantidade mostra um comportamento na forma $\mu \sim t^{-\beta/v_{\parallel}}$. Na figura (4.4.7), mostramos o colapso das curvas $\mu L^{\beta/v_{\perp}}$ versus tL^{-z} na escala log-log para vários tamanhos de rede e diferentes valores do parâmetro α .

Figura 4.4.7: Gráfico do ajuste das curvas para o comportamento dinâmico do parâmetro de ordem no ponto crítico para $\alpha = 0,2, 0,5$ e $0,8$. A inclinação da linha reta é a razão $-\beta/\nu_{\parallel}$.



Fonte: produção do próprio autor, 2016.

Destes resultados, podemos estimar o expoente crítico $\nu_{\parallel} = 1,79(2)$, $1,76(3)$ e $1,72(3)$ para $\alpha = 0,2, 0,5$ e $\alpha = 0,8$, respectivamente. Estes resultados também são consistentes com aqueles encontrados pela relação $\nu_{\parallel} = z\nu_{\perp}$.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Estudamos o modelo de reação entre dois monômeros, $A_{(ads)} + B_{(ads)} \rightarrow AB_{(g)}$, em uma superfície catalítica unidimensional por meio do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood no limite controlado pela taxa de adsorção, e atribuímos ao monômero do tipo B uma probabilidade de dessorção $\alpha \in (0, 1)$. O modelo de reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \rightarrow AB_{(g)}$ é bastante conhecido na literatura e apresenta apenas um estado estacionário ativo, em $y_{B_C} = 1/2$. O comportamento estacionário deste modelo com taxa de dessorção foi estudado por meio das aproximações de campo médio em nível sítios e de pares independentes. A implementação da aproximação de campo médio em nível de sítios forneceu, por meio das equações de ganho-perda, o valor crítico da probabilidade de chegada do monômero B , $y_{B_C} = 1/2$, evidenciando uma transição de fases de um estado ativo para um estado absorvente que segundo a conjectura de Grassberger, está na classe de universalidade da Percolação Dirigida. Partindo deste princípio, foi possível definir a fração de sítios vazios na rede p_v como o parâmetro de ordem do sistema e associar, a este parâmetro, o expoente crítico β .

A taxa de dessorção α não alterou a densidade de monômeros do tipo A na rede e pôde-se observar que, no limite em que

$\alpha \rightarrow 0$, o modelo recupera as características conhecidas do modelo de reação $A_{(ads)} + B_{(ads)} \rightarrow AB_{(g)}$ sem a taxa de dessorção, isto é, para $y_B < 1/2$ a rede satura com monômeros do tipo A e para $y_B > 1/2$ a rede satura com monômeros do tipo B .

Com as equações de ganho-perda resultantes da aproximação de campo médio em nível de sítios, empregamos a teoria da análise de estabilidade que, por meio dos autovalores da matriz jacobiana, resultante das equações de ganho-perda para esta aproximação, caracterizou um nó estável para a condição de equilíbrio, $p_A^* = 1$ e $p_B^* = 0$ para $y_B < 1/2$, fornecendo uma condição de estabilidade à rede, que caracteriza um estado saturado por monômeros do tipo A .

Na aproximação de campo médio em nível de pares atribuiu-se uma probabilidade condicional para a configuração de pares de sítios da rede, gerando equações de ganho-perda mais condizentes com o processo físico associado ao sistema. O método de Runge-Kutta de 4ª ordem foi utilizado para resolver o sistema de equações diferenciais não-lineares acopladas e foi possível observar que a fração de sítios vazios varia com o parâmetro de controle y_B e com a taxa de dessorção α , mostrando que o ponto crítico y_{B_C} , depende do valor do parâmetro α . Um diagrama de fases foi obtido nas duas aproximações de campo médio. Na aproximação de campo médio em nível de pares, o diagrama de fases $\alpha \times y_{B_C}$ fornece um conjunto de valores de (y_B, α) para os quais o sistema evolui para um estado absorvente ou ativo.

Simulações de Monte Carlo foram realizadas para diferentes tamanhos de rede após o tempo transiente, e o gráfico da fração de sítios vazios p_v em função de y_B para diferentes valores de α mostrou que, para valores de y_B abaixo do valor crítico y_{B_C} a rede satura com monômeros do tipo A , e que o valor de y_{B_C} depende da probabilidade de dessorção α . Acima do valor crítico, observou-se que o sistema evolui para um estado estacionário ativo com a fração de sítios vazios não nula, caracterizando a fração de sítios vazios como o parâmetro de ordem do sistema,

possibilitando a implementação da análise de escala de tamanho finito para o estudo do comportamento do parâmetro de ordem na criticalidade.

No ponto crítico, o gráfico na escala log-log da fração de sítios vazios p_v , em função do tamanho L da rede, deve ser uma linha reta. Por meio deste gráfico foi possível obter os valores críticos do parâmetro de controle y_{B_c} para vários valores da probabilidade de dessorção α . A inclinação das linhas retas é a razão $-\beta/v_\perp$ e uma amostragem forneceu o valor médio para a razão $\langle\beta/v_\perp\rangle = 0,258$, que está em boa concordância com o melhor valor encontrado para a classe de universalidade, da Percolação Dirigida (0,252) [17]. O colapso das curvas para diferentes tamanhos de rede realizado com a análise de escala de tamanho finito possibilitou ajustar os valores dos expoentes críticos estáticos e encontrar os valores de β e v_\perp separadamente por meio do gráfico das quantidades $p_v L^{\beta/v_\perp}$ versus $\Delta L^{1/v_\perp}$ na escala log-log.

Os colapsos foram obtidos com os seguintes valores de parâmetros: $\beta = 0,27(2)$, $v_\perp = 1,08(3)$, $y_{B_c} = 0,5636(4)$ para $\alpha = 0,2$; $\beta = 0,26(2)$, $v_\perp = 1,08(2)$, $y_{B_c} = 0,5915(1)$ para $\alpha = 0,5$; e $\beta = 0,27(1)$, $v_\perp = 1,08(2)$, $y_{B_c} = 0,6065(1)$ para $\alpha = 0,8$. Pôde-se observar que a razão β/v_\perp é consistente com o valor médio $\langle\beta/v_\perp\rangle$, e que ambos também são consistentes com os valores dos expoentes críticos estáticos da Percolação Dirigida.

Estudamos também o comportamento dinâmico do sistema definindo o tempo característico τ_s como o tempo médio para cada amostra alcançar o estado envenenado. O cálculo de τ foi realizado tomando a média sobre várias amostras independentes. Próximo ao ponto crítico $p_v \sim \Delta^{v_\parallel}$, tal que no ponto crítico $p_v \sim L^z$, na qual $z = v_\parallel/v_\perp$. O gráfico na escala log-log da quantidade τ em função do tamanho da rede L no ponto crítico deve ser uma linha reta cuja inclinação dá o expoente crítico z . Com os valores de v_\perp obtidos do colapso das curvas e com os va-

lores de z obtidos do gráfico $\tau \times L$, pôde-se calcular v_{\parallel} , uma vez que $v_{\parallel} = zv_{\perp}$. Desse modo obtivemos, $v_{\parallel} = 1,71(4)$, $1,68(6)$ e $1,72(4)$ para $\alpha = 0,2$, $0,5$ e $0,8$ respectivamente.

O comportamento temporal do parâmetro de ordem na criticalidade foi estudado definindo o valor médio da fração de sítios vazios como função do tempo e do tamanho da rede μ , isto é, $\mu = \langle p(t, L) \rangle_s$ onde o índice s denota uma média realizada sobre várias amostras independentes. Para intervalos de tempos curtos ($t \ll L^z$) e no limite termodinâmico em que $L \rightarrow \infty$, esta quantidade mostra um comportamento na forma $\mu \sim t^{-\beta/v_{\parallel}}$. O gráfico na escala log-log das quantidades $\mu L^{\beta/v_{\perp}}$ versus $t L^{-z}$ mostra um comportamento assintótico, que no limite termodinâmico é uma linha reta cuja inclinação é o expoente crítico v_{\parallel} . Do gráfico pôde-se estimar o expoente crítico $v_{\parallel} = 1,79(2)$, $1,76(3)$ e $1,72(3)$ para $\alpha = 0,2$, $0,5$ e $\alpha = 0,8$, respectivamente. Estes resultados também são consistentes com aqueles encontrados pela relação $v_{\parallel} = zv_{\perp}$ e também são consistentes com os valores dos expoentes críticos dinâmicos da Percolação Dirigida.

Evidentemente que os resultados até agora encontrados suscitam novas indagações, como por exemplo, que consequências haveria no modelo se considerássemos agora a taxa de dessorção dos dois monômeros A e B simultaneamente? Quais as consequências da dessorção dos dois monômeros nas aproximações de campo médio? Se a taxa de dessorção de um dos monômeros for muito mais alta que a do outro monômero, a rede saturará com o monômero que menos dessorve, aliás, haverá estados saturados se atribuírmos uma taxa de dessorção aos dois monômeros simultaneamente? O regime de competitividade entre as taxas de dessorção afetaria ou favoreceria os possíveis estados estacionários? Uma outra possível indagação seria atribuir, juntamente com a taxa de dessorção do monômero B , a difusão desta espécie química sobre a rede e analisar as consequências no comportamento crítico do sistema.

Resta ainda calcular os expoentes críticos dinâmicos do

sistema δ , η e z que descrevem o comportamento crítico da probabilidade de sobrevivência $P(t)$, do número médio de sítios vazios $\langle n_V(t) \rangle$ e do desvio quadrático médio, respectivamente, em uma dimensão. Além disso, podem ser investigados todos os expoentes críticos, estáticos e dinâmicos numa rede bidimensional.

Referências Bibliográficas

- [1] AVRAHAM, D. ben CONSIDINE, D. MEAKIN, P. REDNER, S. e TAKAYASU, H. **Saturation transition in a monomer-monomer model of heterogeneous catalysis**, J. Phys. A: Math, 23 4297-4312, (1990).
- [2] ENGEL, T.; ERTL, G. **A molecular beam investigation to the catalytic oxidation of CO on Pd(111)**, J. Chem. Phys., **69** (3), 1978.
- [3] ZIFF, R. M.; GULARI, E.; BASHARD, Y. **Kinetic Phase Transition in a Irreversible Surface-Reaction Model**, Phys Rev Lett. 56, 1986.
- [4] MEAKIN, P.; and SCALAPINO, D. J. **Simple models for heterogeneous catalysis: Phase transition-like behavior in nonequilibrium systems**, J. Chem. Phys. 87, 1987.
- [5] BROWN, K. S.; BASSLER, K. E.; BROWNE, D. A. **Mean-field analysis and Monte Carlo study of an interacting two-species reaction model**, Phys. Rev. E, vol. 56, 1997.
- [6] ZHUO, J.; REDNER, S.; PARK, H. **Critical behavior of an interacting surface reaction model**, J. Phys. A: Math. 26 (1993).

- [7] ALBANO, E. V. **Critical Exponents for the irreversible Surface Reaction $A + B \longrightarrow AB$ with B desorption on Homogeneous and Fractal Media**, Phys. Rev. Lett. 69, 1992.
- [8] ANDRADE de, M. F.; FIGUEIREDO, W. **Competing reaction model with many absorbing configurations**, Phys. Rev. E 81 021114 (2010).
- [9] SCHLÖGL, F. **Chemical Reaction Models for Non-Equilibrium Phase Transitions**, Z. Physik 253, 147-161 (1972).
- [10] TOUSSAINT, D. WILCZEK, F. **Particle-antiparticle annihilation in diffusive motion**, J. Chem. Phys., 78, 1983.
- [11] BINNEY, J. J. et al. **The Theory of Critical Behavior: An Introduction to the Renormalization of Group**, Oxford University Press, 1992.
- [12] TOMÉ, T. OLIVEIRA, M. J. de **Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade**, Editora da Universidade de São Paulo, 2001.
- [13] SETHNA, J. P. **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameter and Complexity**, Oxford University Press, 2006.
- [14] CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**, 2 ed., University of Pennsylvania, 1960.
- [15] GOLDENFELD, N. **Lectures on Phase Transition and the Renormalization Group**, 5ed. Addison-Wesley Publishing Company, 2005.
- [16] YEOMANS, J. M. **Statistical Mechanics of Phase Transition**, Oxford University Press, 1992.

- [17] HINRICHSEN, H. **Nonequilibrium Critical Phenomena and Phase-Transition into Absorbing States**. Adv. Phys., 49, 815, 2000.
- [18] HOENICKE, G. L. and FIGUEIREDO, W. **Ziff-Gullard-Barshard model with random distribution of inert sites**, Phys. Rev. E, 62, 2000.
- [19] ZIFF, Robert M. BROSILOW, Benjamin J. **Investigation of the first-order phase transition in the A – B₂ reaction model using a constant-coverage kinetic ensemble**, Phys. Rev. A, 1992.
- [20] AUKRUST, T. BROWNE, D. A. WEBMAN, I. **Critical behavior of an autocatalytic reaction model**, Phys. Rev. A, 1990.
- [21] KRAPIVSKY, P. L. **Kinetic of a monomer-monomer model heterogeneous catalysis**, J. Phys. A: Math. 25 (1992).
- [22] GLAUBER, R. J. **Time-Dependent Statistics of the Ising Model**, Journal of Mathematical Physics, vol. 4, n° 2, fevereiro de 1963.
- [23] PARK, Hyunggyu KÖHLER, Joachim KIM, In-Mook AVRAHAM, Daniel ben and REDNERT, Sidney J. **Excluded volume effects in heterogeneous catalysis: reaction between “dollars” and “dimes”** Phys. A: Math. 26 2071-2079, (1993).
- [24] BROSILOW, Benjamin J. and ZIFF, Roberto M. **Effects of A desorption on the first-order transition in the A – B₂ reaction model**, Physical Review A, vol. 46 n° 8, october 1992.
- [25] GRASSBERGER, P. DE LA TORRE, A. Ann. Phys. **122**, 373 (1979); P. Grassberger, Z. Phys. B **47**, 365 (1982).

- [26] TOMÉ, Tânia and DICKMAN, Ronald **Ziff-Gulari-Bashard model with CO desorption: An Ising-like nonequilibrium critical point**, Physical Review E, vol. 47 nº 2, february 1993.
- [27] MARRO, J.; DICKMAN, R. **Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models**, Cambrigde University, 1999.
- [28] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**, Oxford University Press, 1987.
- [29] REIF, F. **Fundamental of Statistical and Thermal Physics** McGraw-Hill Book Company, 1965.
- [30] SALINAS, Silvio R. A. **Introdução à Física Estatística**, Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- [31] COSTA, E. C. da, **Estudo do Comportamento Crítico do Modelo de Reação $A + A(B) \longrightarrow A_2(AB)$ Numa Superfície Catalítica**, tese (doutorado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, Novembro, 2003.
- [32] COSTA, E. C. and FIGUEIREDO, W. **Catalysis with a Competitive Reactions: Static and Dynamics Behavior**, Brazilian Journal of Physics, 33, 2003.
- [33] FERRARA, N.; DO PRADO, C. **Caos uma introdução**, Edgard Blcher, 1ed., 1995.

Apêndice A

Análise de estabilidade das equações de ganho-perda na aproximação de sítio

É possível estudar a estabilidade das equações de ganho-perda 4.2.1 e 4.2.2 oriundas da aproximação de campo médio em nível de sítios. Considerando as equações de ganho-perda na aproximação de campo médio em nível de sítios, temos

$$\frac{dp_A}{dt} = f(p_A, p_B) \quad , \quad (\text{A.0.1})$$

$$\frac{dp_B}{dt} = g(p_A, p_B) \quad , \quad (\text{A.0.2})$$

em que

$$f(p_A, p_B) = (p_v) \left\{ y_B (1 - p_B)^2 - y_B \left[1 - (1 - p_A)^2 \right] \right\} \quad (\text{A.0.3})$$

$$g(p_A, p_B) = (p_v) \left\{ y_B (1 - p_A)^2 - y_A \left[1 - (1 - p_B)^2 \right] \right\} - \alpha p_B \quad (\text{A.0.4})$$

De acordo com a teoria de análise de estabilidade [33], deve existir um ponto de equilíbrio $P^* = (p_A^*, p_B^*)$, para o qual $f(p_A^*, p_B^*) = g(p_A^*, p_B^*) = 0$. Realizando a expansão em série de Taylor das equações (A.0.3) e (A.0.4) e utilizando nas equações (A.0.3) e (A.0.4) a condição de normalização $p_v = 1 - p_A - p_B$, segue

$$\begin{aligned} \dot{p}_A = & f(p_A^*, p_B^*) + \frac{\partial f(p_A^*, p_B^*)}{\partial p_A} (p_A - p_A^*) + \\ & + \frac{\partial f(p_A^*, p_B^*)}{\partial p_B} (p_B - p_B^*) + \mathcal{O}(\text{superior}) \end{aligned} \quad (\text{A.0.5})$$

$$(\text{A.0.6})$$

$$\begin{aligned} \dot{p}_B = & g(p_A^*, p_B^*) + \frac{\partial g(p_A^*, p_B^*)}{\partial p_A} (p_A - p_A^*) + \\ & + \frac{\partial g(p_A^*, p_B^*)}{\partial p_B} (p_B - p_B^*) + \mathcal{O}(\text{superior}) . \end{aligned} \quad (\text{A.0.7})$$

Definindo-se novas variáveis $\tilde{p}_A = p_A - p_A^*$ e $\tilde{p}_B = p_B - p_B^*$ e observando que $\dot{\tilde{p}}_A = \dot{p}_A$, $\dot{\tilde{p}}_B = \dot{p}_B$ e $f(p_A^*, p_B^*) = g(p_A^*, p_B^*) = 0$, obtém-se, após desprezar os termos de ordem superior, o sistema linearizado na forma matricial

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \tilde{p}_A \\ \tilde{p}_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial p_A} & \frac{\partial f}{\partial p_B} \\ \frac{\partial g}{\partial p_A} & \frac{\partial g}{\partial p_B} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \tilde{p}_A \\ \tilde{p}_B \end{bmatrix}, \quad (\text{A.0.8})$$

no qual

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial p_A} & \frac{\partial f}{\partial p_B} \\ \frac{\partial g}{\partial p_A} & \frac{\partial g}{\partial p_B} \end{vmatrix} \quad (\text{A.0.9})$$

é a matriz jacobiana calculada no ponto de equilíbrio. Tomando-se o ponto de equilíbrio $P^* = (p_A^*, p_B^*)$ como sendo $P^* = (p_A^* = 1, p_B^* = 0)$, ou seja, o estado saturado por monômeros do tipo A, e calculando as derivadas parciais da matriz jacobiana vem

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial p_A} &= -1\{y_A(1-p_B)^2 - y_B[1-(1-p_A)^2]\} \quad (\text{A.0.10}) \\ &+ (1-p_A-p_B)[2y_B(1-p_A)(-1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f}{\partial p_A} \right|_{p_A^*, p_B^*} &= -y_A + y_B \\ \left. \frac{\partial f}{\partial p_A} \right|_{p_A^*, p_B^*} &= 2y_B - 1 \end{aligned} \quad (\text{A.0.11})$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial p_A} \right|_{p_A^*, p_B^*} = 2y_B - 1$$

dessa forma segue que

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial p_B} &= -1\{y_A(1-p_B)^2 - y_B[1-(1-p_A)^2]\} \quad (\text{A.0.12}) \\ &+ (1-p_A-p_B)[2y_B(1-p_A)(-1)] \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial p_B} \right|_{p_A^*, p_B^*} = 2y_B - 1 \quad (\text{A.0.13})$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial p_B} \right|_{p_A^*, p_B^*} = 2y_B - 1$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial p_A} &= (-1)\{y_B(1-p_A)^2 - y_A[1-(1-p_B)^2]\} \quad (\text{A.0.14}) \\ &+ (1-p_A-p_B)[2y_B(1-p_A)(-1)] \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p_A} \right|_{p_A^*, p_B^*} = 0 \quad (\text{A.0.15})$$

$$(\text{A.0.16})$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p_A} \right|_{p_A^*, p_B^*} = 0$$

e finalmente

$$\frac{\partial g}{\partial p_B} = (-1) \left\{ y_B (1 - p_A)^2 - y_A [1 - (1 - p_B)^2] \right\} \quad (\text{A.0.17})$$

$$+ (1 - p_A - p_B) [2y_A (1 - p_B) (-1)] - \alpha \quad (\text{A.0.18})$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p_B} \right|_{p_A^*, p_B^*} = -\alpha \quad (\text{A.0.19})$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial g}{\partial p_B} \right|_{p_A^*, p_B^*} = -\alpha} .$$

Com isso, temos a seguinte matriz Jacobiana

$$J = \begin{vmatrix} 2y_B - 1 & 2y_B - 1 \\ 0 & -\alpha \end{vmatrix} . \quad (\text{A.0.20})$$

O tipo de estabilidade do sistema é determinado pelos autovalores da matriz Jacobiana. Utilizando a equação característica, temos

$$\det|J - \lambda I| = 0 \quad (\text{A.0.21})$$

com J sendo a matriz jacobiana e I a matriz identidade. Desta forma, temos

$$\begin{vmatrix} 2y_B - 1 - \lambda & 2y_B - 1 \\ 0 & -\alpha - \lambda \end{vmatrix} = 0 ,$$

$$[(2y_B - 1) - \lambda][-(\alpha + \lambda)] = 0 , \quad (\text{A.0.22})$$

a equação (A.0.22) tem duas possíveis raízes

$$\boxed{\lambda_1 = 2y_B - 1} \quad \text{e} \quad \boxed{\lambda_2 = -\alpha}$$

Pode-se notar que $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ se $y_B < 1/2$, o que caracteriza, de acordo com a teoria de análise de estabilidade [33], um nó estável e evidencia que $y_{B_C} = 1/2$. De fato, para $p_A^* = 1$ e $p_B^* = 0$ temos a rede em um estado saturado por monômeros do tipo A. A análise de estabilidade, realizada para a aproximação de campo médio ao nível de sítio, permite verificar o comportamento estável de uma fase do sistema $p_A = 1$, quando é feita uma pequena perturbação no parâmetro de controle. Por exemplo, vamos considerar, na aproximação de sítios, uma rede em um estado saturado por monômeros do tipo A. Se realizarmos uma pequena perturbação no estado de equilíbrio do sistema, retirando um monômero A do centro da rede e deixando somente um sítio vazio, e observarmos a evolução do sistema, após um certo tempo, o sistema voltará para o estado saturado por monômeros do tipo A, o que caracteriza uma fase estável. Além disso, para esta fase ser estável, $y_B < 1/2$, o que nos indica que na aproximação de sítios o valor crítico $y_{B_C} = 1/2$ e que independe de α , pois o autovalor λ_1 não dependem da taxa de dessorção α .

Apêndice B

**Artigo publicado na revista
Physica A: Statistical
Mechanics and its
Applications**



Static and dynamical critical behavior of the monomer–monomer reaction model with desorption



E.C. da Costa*, Flávio Roberto Rusch

Departamento de Física - Centro de Ciências Tecnológicas - UDESC, 89219-710, SC, Brazil

HIGHLIGHTS

- The monomer–monomer reaction model ($A + B \rightarrow AB$) in the linear chain. The B monomer desorbs with probability α .
- The model displays a continuous phase transition from an absorbing phase into a reactive steady state.
- The critical behavior was studied by mean field theory (site and pair approximations) and Monte Carlo simulations.
- The model exhibits the same critical exponents of the directed universality class.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2015

Received in revised form 13 November 2015

Available online 1 February 2016

Keywords:

Monte Carlo

Critical behavior

Critical exponents

Mean field

ABSTRACT

We studied in this work the monomer–monomer reaction model on a linear chain. The model is described by the following reaction: $A + B \rightarrow AB$, where A and B are two monomers that arrive at the surface with probabilities y_A and y_B , respectively, and we have considered desorption of the monomer B with probability α . The model is studied in the adsorption controlled limit where the reaction rate is infinitely larger than the adsorption rate. We employ site and pair mean-field approximations as well as static and dynamical Monte Carlo simulations. We show that the model exhibits a continuous phase transition between an active steady state and an A -absorbing state, when the parameter y_A is varied through a critical value, which depends on the value of α . Monte Carlo simulations and finite-size scaling analysis near the critical point are used to determine the static critical exponents β and ν_\perp and the dynamical critical exponents ν_\parallel and z . The results found for the monomer–monomer reaction model with B desorption, in the linear chain, are different from those found by E. V. Albano (Albano, 1992) and are in accordance with the values obtained by Jun Zhuo and Sidney Redner (Zhuo and Redner, 1993), and endorse the conjecture of Grassberger, which states that any system undergoing a continuous phase transition from an active steady state to a single absorbing state, exhibits the same critical behavior of the directed percolation universality class.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the pioneering work of Schlögl [1] and Ziff, Gulari and Barshad [2] statistical mechanics community has made great progress in the study of chemical reaction on a catalytic surface [3], nonequilibrium phenomena [4] and in stochastic dynamics and irreversibility [5]. Examples of recent problems on nonequilibrium processes include markets [6,7], rain precipitation [8], sandpiles [9] and conserved contact process [10]. There is also a great interest in modeling interface

* Corresponding author.

E-mail address: edio.costa@udesc.br (E.C. da Costa).

growth [11,12], traffic flow [13], temperature dependent catalytic reactions [14], predator–prey systems [15], population dynamics [16] and epidemic models [17]. Nonequilibrium magnetic systems, with a well defined hamiltonian, have been also studied in the context of nonequilibrium processes [18,19] as well. Until now, we do not have a complete theory accounting for the nonequilibrium systems although stochastic approach to equilibrium and nonequilibrium thermodynamics, using the master equation and the Fokker–Planck equation has been done. To this we recommend the recent work done by Tânia Tomé and Mário J. de Oliveira [20]. The fundamental concept of a Gibbsian distribution of states in equilibrium has no counterpart in the nonequilibrium situation. This happens because many of these systems do not present even a hamiltonian function and, if it is possible to define a hamiltonian, the detailed balance would be violated.

For the equilibrium systems we can induce phase transitions by changing some external parameters. Usually, the temperature is the selected control parameter to study phase transitions between equilibrium states. In the case of continuous phase transitions, at the critical point, long range correlations are established inside the system and a set of critical exponents can be defined to describe the critical behavior of some thermodynamic properties. The renormalization group theory [21] is a well known theory that allows the calculation of these critical exponents.

We can also consider external constraints for the nonequilibrium systems that can drive the dynamical behavior of the system. The nature of the external parameter depends on the nature of the system. For instance, in an epidemic model for the spread of a disease, the external parameter to be considered is the rate of change of the healthily individuals into unhealthily ones. In a catalytic reaction model, the external parameter can be the rate of change of the concentration of reactants. These, and many other examples of nonequilibrium systems display dynamical phase transitions. A comprehensive survey on the dynamic phase transitions and nonequilibrium systems can be found in the books of Marro and Dickman [4] and Privman [22].

Catalytic reaction models are a class of nonequilibrium systems that show phase transitions among its stationary states, particularly, these are irreversible phase transitions (IPT) and many other catalytic reaction models appeared in literature [23].

The monomer–monomer reaction model [24,25] is the simplest catalytic reaction model, described by the reaction $A + B \rightarrow AB$, where A and B are two monomers that arrive on a surface with probabilities y_A and $y_B = 1 - y_A$, respectively. This model was studied in the reaction controlled limit as well as in the adsorption controlled limit. In both cases, if $y_A > 0.5$, the surface becomes saturated by monomers A , and the system always enters into an absorbing state. On the other hand, if $y_A < 0.5$, the absorbing state is one in which the lattice is completely covered by monomers of the type B . However, if $y_A = 0.5$, the surface still saturates but with a much slower rate, and there is no preferred species to saturate the catalyst. The mapping onto the kinetic Ising model [26] showed that the time for the system to enter the absorbing state, at the particular value $y_A = 0.5$ and, in the reaction controlled limit, grows with the system size. Studies including monomers with different sizes [27], substrate viewed as a complete graph [28], introduction of a repulsive interaction between like monomers [29], the increase in the number of degrees of freedom for the reaction [30], are some examples of the research concerning the monomer–monomer reaction model. In 1992, E. V. Albano [31] studied the monomer–monomer reaction model using Monte Carlo technique employing three different substrate: one and two dimensional lattices, and incipient percolation clusters in two dimensions. He considered B desorption with probability one and conclude that this monomer–monomer reaction model does not belong to the Reggeon Field Theory (RFT), that is, the Direct Percolation (DP) universality class. However, Jun Zhuo and Sidney Redner [32] used series expansion [33] to provide evidence that the critical exponents of Albano's model in one dimension agree with those of DP. The DP universality class is the paradigm to describe the nonequilibrium phase transitions of a variety of models. However, the experimental determination of the critical exponents is too hard. In real systems, a perfect absorbing state is not easily realized because there are always small fluctuations, for instance, due to thermal desorption of the elements. The presence of impurities, inactive sites and other inhomogeneities on the catalyst also difficult the measurements of the critical exponents. A full account on the possible experimental realizations of Direct Percolation can be found in the review work of Hinrichsen [34] and the references therein, as well as in the work done by Kazumasa and co-authors [35].

In the present work we considered the monomer–monomer reaction model with B desorption with probability α . The catalyst was represented by a linear lattice, and it is in contact with an infinite reservoir of monomers A and B in their gaseous phases. The monomers A and B arrive at the surface with probabilities y_A and $y_B = 1 - y_A$, respectively. These probabilities are related to the partial pressures of the gases A and B inside the reservoir. The model was investigated by effective field approximations, as well as through static and dynamic Monte Carlo simulations in $d = 1$ dimension. The model also exhibits continuous phase transition into an absorbing state, and the finite-size scaling arguments show that the model belongs to the same universality class of the Directed Percolation for all the values considered to the parameter α .

This paper is organized as follows: in the next section we describe the model and we present the results obtained through the site and pair mean-field approximations. In Section 3 the model is studied by using static Monte Carlo simulations and finite-size scaling arguments. Section 4 is dedicated to the study of the dynamical critical behavior of the model. In the last section we present our main conclusions.

2. Model and mean-field approximations

We consider a catalytic surface in contact with an infinite reservoir of monomers, labeled by A and B . The catalyst will be represented by a linear chain. These monomers can be adsorbed onto the lattice, and they can react according to the

Table 1

Steps describing the processes (i)–(iv) in the site mean field approximation.

1. $A_{(g)} + v \rightarrow A_{(a)}$	2. $B_{(g)} + v \rightarrow B_{(a)}$	3. $A_{(g)} + v \rightarrow AB_{(g)} + 2v$
4. $B_{(g)} + v \rightarrow AB_{(g)} + 2v$	5. $B_{(a)} \rightarrow B_{(g)} + v$	

following steps:

- (i) $A_{(g)} + v \rightarrow A_{(a)}$,
- (ii) $B_{(g)} + v \rightarrow B_{(a)}$,
- (iii) $A_{(a)} + B_{(a)} \rightarrow AB_{(g)}$,
- (iv) $B_{(a)} \rightarrow B_{(g)} + v$.

The first two steps describe the adsorption of the species and the third, reaction between adsorbed monomers that occupy nearest neighbor sites. Step (iv) express the desorption of an adsorbed B monomer. Here, the (g) and the (a) labels denote a monomer in the gaseous and in the adsorbed phases, respectively. The symbol v indicates a vacant site. The rules (i)–(iv) can also describe a lattice model for the birth and death of vacancies, resembling to the contact process. For instance, the processes (i) and (ii) account for the annihilation of a vacancy due to the adsorption of a particle, while the processes (iii) and (iv) give the birth of a vacancy due to the reaction step. For these reactions to occur, we need to have at least one vacant site, which is nearest neighbor of an adsorbed monomer. After the reaction, a pair of nearest-neighbor vacant sites is generated on the surface. In this way, we could resume the four steps above by a simple birth–death process for vacancies: $v \leftrightarrow \emptyset$ and $v \rightarrow 2v$. Then, we expect that our model is in the same universality class of the contact process [4], which belongs to the universality class of the DP.

We must introduce the quantity y_A , which gives the probability that the next arriving monomer to be of the A species. For the B monomers the probability is y_B . These parameters are related to the ratio of the partial pressures of the gases A and B inside the reservoir. Due to the fact that the partial pressures are normalized, we have $y_A + y_B = 1$. Another parameter that must be defined is α , which is the probability that a B adsorbed monomer be desorbed. Thus the model has two independent parameter, y_A and α .

The dynamics of the model can be thought as (a) the transport of monomers to the substrate, (b) adsorption of the monomers onto the catalytic surface, (c) surface reaction between adsorbed monomers, (d) desorption of the products (the dimer AB and desorption of a B adsorbed monomer) and (e) transport of the products away the catalytic surface. Because we assumed an infinite reservoir of monomers, the steps (a) and (e) occur instantaneously. In our modeling the adsorbed monomers cannot diffuse on the lattice. We studied the model in the adsorption controlled limit, where the rate for the reactions is much larger than the rate for the adsorption.

2.1. Site approximation

In the site mean field approximation we neglect the correlations between neighboring sites, and we take all of them as being statistically independent. We consider that the system is translationally invariant. In this way, we define the densities $p_i = N_i/N$ as being the number of sites occupied by the species i divided by the total number N of sites in the lattice. The label i stands for the A and B monomers, as well as for the vacant (v) sites in the lattice. The densities are normalized,

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

Now, we need to calculate the transition probabilities describing the steps (i)–(iv) presented before. In the Table 1 we show the balance of the vacant sites.

For instance, for the process 1, an A monomer in the gaseous phase arrives at an empty site and sticks there if there is no B monomers in all its neighboring sites, that is, $T_1 = y_A p_v (p_A + p_v)^2$. On the other hand, for the process 3, an A monomer in the gaseous phase arrives at an empty site and finds at least one B monomer adsorbed in its neighborhood. Then, they react instantaneously, forming the dimer AB , that immediately leaves the catalyst, and two new vacant sites are left on the surface. The time evolution of the densities is described by a set of differential equations that takes into account the 1 to 4 processes considered in the previous table, the gain–loss equations.

$$\frac{dp_A}{dt} = T_1 - T_4, \quad (2)$$

$$\frac{dp_B}{dt} = T_2 - T_3, \quad (3)$$

subjected to normalization condition given by Eq. (1). Since we are considering the desorption of monomers of type B with probability α , we insert in Eq. (3) the term αp_B , which is the rate for the process 5 and contributes to the decrease in density of monomers B . These equations are written in the form

$$\frac{dp_A}{dt} = y_A p_v (p_A + p_v)^2 - y_B p_v [p_A^2 + 2p_A (p_B + p_v)], \quad (4)$$

$$\frac{dp_B}{dt} = y_B p_v (p_B + p_v)^2 - y_A p_v [p_B^2 + 2p_B (p_A + p_v)] - \alpha p_B, \quad (5)$$

which, together with the normalization condition expressed by Eq. (1), are rewritten as

$$\frac{dp_A}{dt} = y_A p_v (1 - p_B)^2 - y_B p_v [1 - (1 - p_A)^2], \quad (6)$$

$$\frac{dp_B}{dt} = y_B p_v (1 - p_A)^2 - y_A p_v [1 - (1 - p_B)^2] - \alpha p_B. \quad (7)$$

The stationary states of the system are obtained by imposing that the Eqs. (6) and (7) are null, that is

$$p_v \{y_A (1 - p_B)^2 - y_B [1 - (1 - p_A)^2]\} = 0, \quad (8)$$

$$p_v \{y_B (1 - p_A)^2 - y_A [1 - (1 - p_B)^2]\} - \alpha p_B = 0. \quad (9)$$

$p_v = 0$ is a possible solution, corresponding to the poisoned state. On the other hand, by Eq. (9) we get $p_B = 0$. Therefore, this is an absorbing steady state in which the lattice is saturated by monomers of the type A.

If we assume that $p_v \neq 0$, then

$$y_A (1 - p_B)^2 - y_B [1 - (1 - p_A)^2] = 0. \quad (10)$$

Substituting this in Eq. (9) we obtain

$$p_B = \frac{p_v}{\alpha} (2y_B - 1). \quad (11)$$

By this equation we obtain that, for $y_B < 1/2$, the only single steady state that is possible is the poisoned state. If $y_B = 1/2$ yet we get $p_B = p_v = 0$ and if $y_B > 1/2$ we find all densities different from zero, which is the active steady state. Substituting Eq. (11) in Eq. (10) we obtain

$$p_A = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{1 - y_B}{y_B}\right) \left[1 - (2y_B - 1) \frac{p_v}{\alpha}\right]^2}. \quad (12)$$

Finally, these expressions substituted in the normalization condition we have

$$p_v = \frac{B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \quad (13)$$

where

$$A = \frac{1}{y_B} \left(\frac{2y_B - 1}{\alpha}\right)^2 + 2 \left(\frac{2y_B - 1}{\alpha}\right) + 1, \quad (14)$$

$$B = 2 \left(\frac{1 - y_B}{y_B}\right) \left(\frac{2y_B - 1}{\alpha}\right), \quad (15)$$

$$C = \frac{1 - 2y_B}{y_B}, \quad (16)$$

providing the fraction of empty sites at the steady state. The value $y_{B_c} = 1/2$ denotes a continuous phase transition whose order parameter is the fraction of empty sites, p_v , and the associated critical exponent β is defined by the equation $p_v \sim (y_B - y_{B_c})^\beta$. It can be shown that $p_v \sim (y_B - 1/2)^{1/2}$ in this site mean field approximation, which gives the value $\beta = 1/2$ for the critical exponent of the order parameter of the model. The critical point y_{B_c} , in this site mean field approximation, does not depend on the values of the parameter α .

2.2. Pair approximation

In the pair mean-field approximation we introduce the correlation between two nearest neighbor sites of the lattice by defining the conditional probability $P(i | j)$, which is the probability that a given site to be of type i , given that one of its nearest neighbors is of type j . We define the pair probability $p_{ij} = p_j P(i | j)$, that a randomly chosen nearest neighbor pair of sites are occupied by the i and j monomers or they are vacant. The dynamics of the model is given by the rate of change of these pair probabilities, which are evaluated by counting the changes in the number of nearest neighbor pairs in a neighborhood of sites centered on, and including, the center pair $i - j$.

We need to consider only the pair probabilities p_{vv} , p_{vA} , p_{vB} and p_{BB} to describe this model, since the pairs $i - j$ and $j - i$, although physically distinct, they contribute with the same weight to the equations of motion. The pair probabilities

Table 2

Possible transitions among different configurations of pairs of nearest neighbors in the lattice.

$\begin{smallmatrix} \text{from} \rightarrow \\ \text{to} \downarrow \end{smallmatrix}$	$A - A$	$B - B$	$A - v$	$B - v$	$v - v$
$A - A$	\times	\times	T_1	\times	\times
$B - B$	\times	\times	\times	T_2	\times
$A - v$	T_3	\times	\times	\times	T_4
$B - v$	\times	T_5	\times	\times	T_6
$v - v$	\times	\times	T_7	T_8	\times

are related to the densities of monomers and to the fraction of vacant sites by the relation $p_j = \sum_i p_{ij}$. We may write the following relations

$$p_A = p_{vA} + p_{AA}, \quad (17)$$

$$p_B = p_{vB} + p_{BB}, \quad (18)$$

$$p_v = p_{vA} + p_{vB} + p_{vv}. \quad (19)$$

Because of the relation given by Eq. (1) we can also write

$$p_{vv} + p_{AA} + p_{BB} + 2(p_{vA} + p_{vB}) = 1. \quad (20)$$

In this pair mean-field approximation we also suppose that these pair probabilities are all statistically independent and that the system is translationally invariant. The Table 2 show all the possible transitions among the pairs.

For instance the transition T_1 represents a pair of nearest neighbor sites (central pair) in the configuration $A - v$. Then a monomer of the type A arrives at the empty site of this central pair, changing the configuration of this pair to $A - A$. The rate transition is the same for the transition $v - A \rightarrow A - A$. Thus the events $A - v \rightarrow A - A$ and $v - A \rightarrow A - A$ occur with equal probability and the rate transition T_1 is given by

$$T_1 = y_A p_{Av} \left(\frac{p_{Av}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right), \quad (21)$$

since the other nearest neighbor site of the empty site of the central pair cannot have a B monomer. The calculation of the rate T_7 is more elaborate. In this case we have to consider two possible paths: the monomer B arriving at the empty site of the $A - v$ pair or arriving in the first neighbor site of the monomer A of this same pair. In this case all possible distributions of the monomers B in the first neighbors of the pair $A - v$ should be taken into account. The rate T_7 can be written as

$$T_7 = T_{71} + T_{72},$$

where

$$T_{71} = p_{Av} \frac{p_{Av}}{p_A} y_B \left(\frac{1}{2} \frac{p_{Av}}{p_v} + \frac{p_{Bv}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right) \quad \text{and} \quad T_{72} = p_{Av} y_B \left(\frac{1}{2} \frac{p_{Av}}{p_v} + \frac{p_{Bv}}{p_v} + \frac{p_{vv}}{p_v} \right). \quad (22)$$

Assigning the rate of desorption α , the equations of gain and loss for the densities of pairs p_{BB} and p_{Bv} are respectively

$$\frac{dp_{BB}}{dt} = 2(T_2 - T_5 - \alpha p_{BB}), \quad (23)$$

$$\frac{dp_{Bv}}{dt} = T_5 + T_6 - T_2 - T_8 + \alpha p_{BB} - \alpha p_{Bv}. \quad (24)$$

The equations of time evolution of pairs of densities p_{AA} , p_{BB} , p_{Av} , p_{Bv} and p_{vv} form a set of differential equations subject to normalization condition given by Eq. (20). The set of equations for the pair probabilities cannot be solved analytically and we have solved by applying the 4th order Runge–Kutta method.

In Fig. 1(a) and (b) we show the site and pair mean-field results for the order parameter of the model, that is, the fraction of empty sites. The pair mean-field approximation gives the critical point y_{Bc} depending on the value of the parameter α .

3. Static Monte Carlo simulations

In this section we give a brief description of the method we used. The results of simulations were obtained through the following algorithm: we randomly choose a site of the lattice. If this site is occupied by an A monomer, than the attempt adsorption ends and a new site is randomly chosen. But if the selected site is occupied by a B monomer, than this monomer is desorbed from the lattice with probability α . If the selected site is empty, than, with probability y_A (y_B), a monomer A (B) will be adsorbed and if no one of the nearest neighbor sites of the selected site are occupied by B (A) monomer, then this empty site becomes occupied by a monomer A (B). Else, if there are some distinct monomer in its neighborhood, then the reaction ($A + B$) will take place, leaving two empty sites after reaction. One Monte Carlo step was defined as N attempts adsorption and all the simulations started with an empty lattice. The time required for a finite system to become poisoned

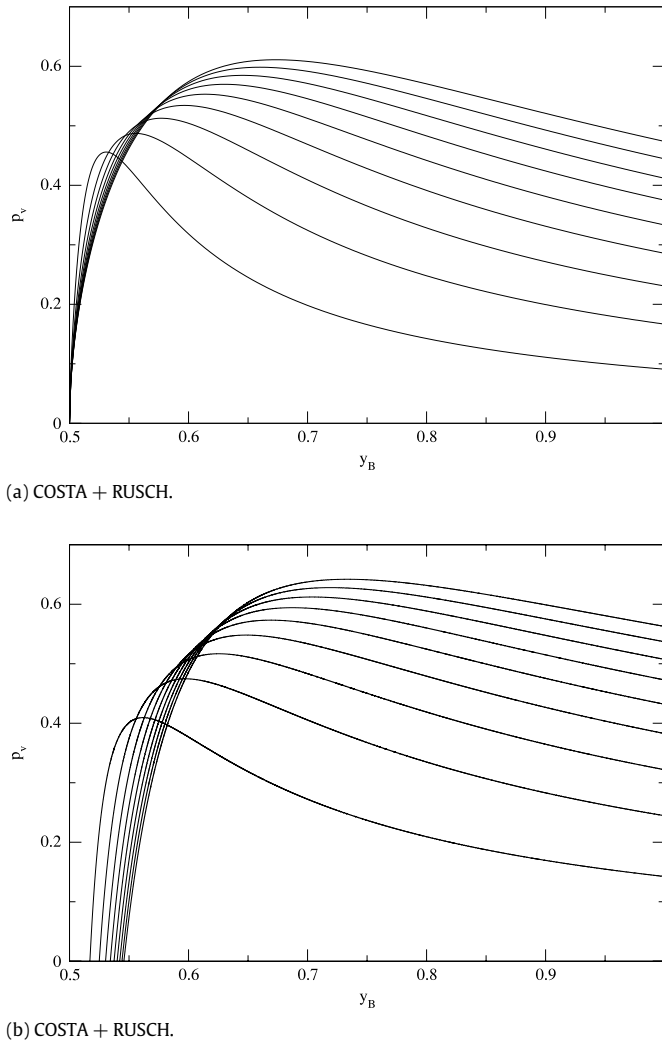


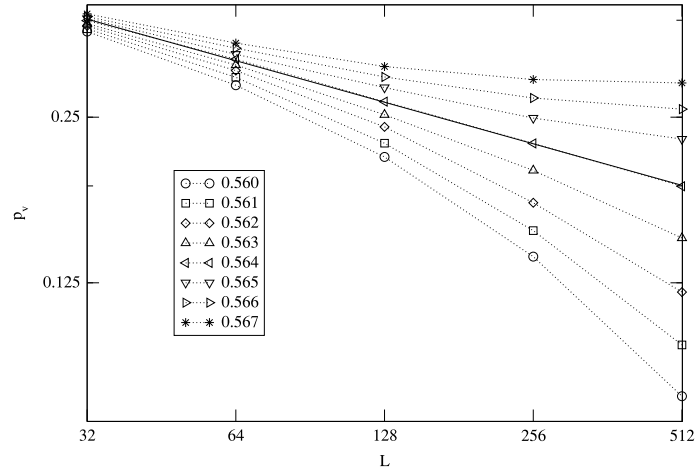
Fig. 1. Fraction of empty sites as a function of the parameter y_B for different values of the parameter α . Figures (a) and (b) represent, respectively, the results obtained by site and pair mean field approximations. In both figures $\alpha = 0.1, 0.2, \dots, 0.9, 1.0$, from bottom to top.

depends on the lattice size and on the value of y_B and α . For y_B larger than the critical value, the system can be found in a reactive steady state, until a large fluctuation drive it to a poisoned state. This reactive steady state is indeed a metastable state. For these metastable states we compute the order parameter (fraction of vacant sites) which exhibits fluctuations around the mean value, for different values of the parameter α . We performed simulations for the various lattice sizes, and we considered detailed calculations near the transition point. The simulations showed that the system exhibits a continuous phase transition between an absorbing state, which is poisoned by monomers of the type A, and an active steady state. Our results showed that the critical point (y_{B_c}) depends on the value of α .

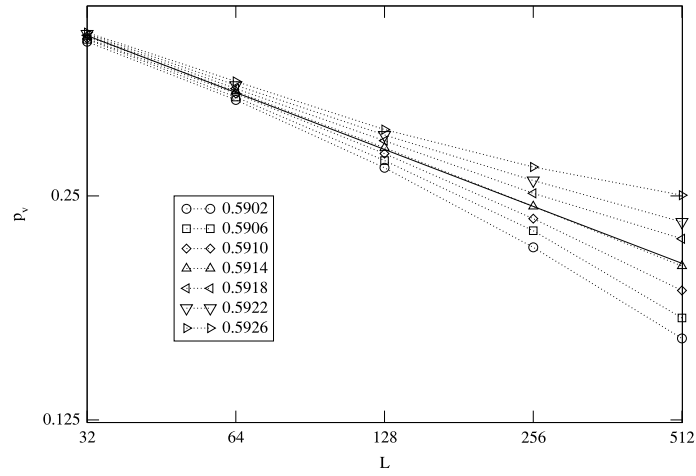
To obtain the critical exponents of the model we performed a finite-size scaling analysis for the order parameter p_v . We assume that it is a generalized homogeneous function of the variables L and $\Delta = y_B - y_{B_c}$. We suppose [36] that in the critical region, the order parameter behaves as

$$p_v \sim L^{-\beta/\nu_\perp} \Phi(\Delta L^{1/\nu_\perp}), \quad (25)$$

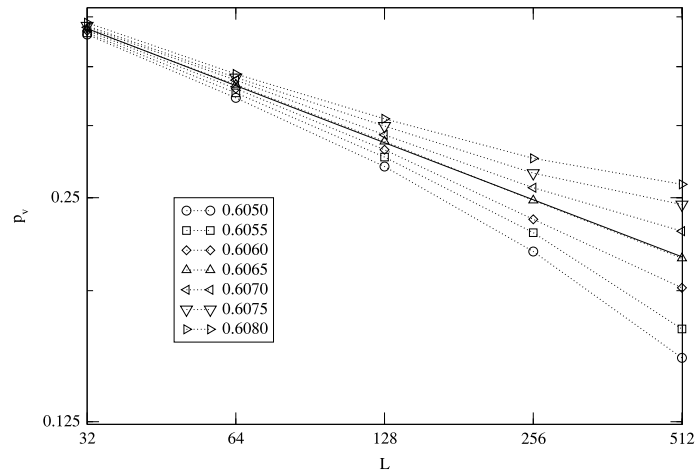
where Φ is a scaling function with the properties that at the critical point $\Phi(0) \sim 1$, and that $\Phi(x) \sim x^\beta$, for $x \rightarrow \infty$. The latter property recovers the power law behavior $p_v \sim \Delta^\beta$ which is valid for a system of infinite size near its critical point. The exponent ν_\perp is the correlation length exponent and measures the correlations of the order parameter over the surface. At the critical point, a log-log plot of p_v versus L must be a straight line with slope $-\beta/\nu_\perp$. Fig. 2(a), (b) and (c) show the log-log plots of p_v versus L , for three values of the parameter α showed in the figures. The error bar for each point is not included in these plots. The data points give the value $y_{B_c}(\alpha = 0.2) = 0.564(1)$, $y_{B_c}(\alpha = 0.5) = 0.5914(4)$ and $y_{B_c}(\alpha = 0.8) = 0.6065(5)$ for the critical value of the parameter y_B . The values of the critical exponent ratio are $\beta/\nu_\perp = 0.251, 0.254$ and 0.255 , for each value of the parameter α , respectively.



(a) COSTA + RUSCH.

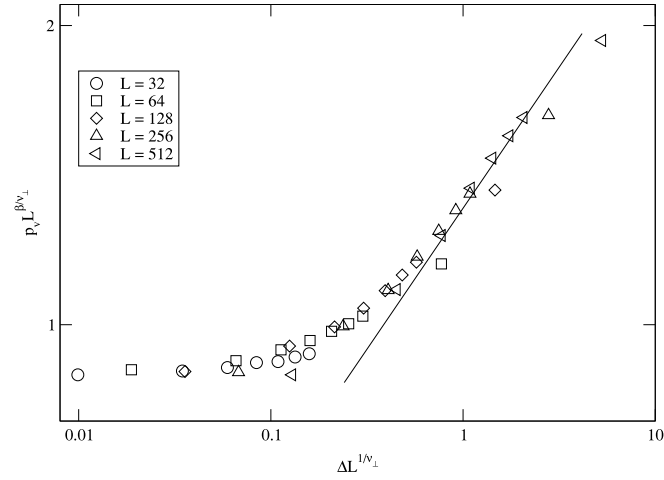


(b) COSTA + RUSCH.

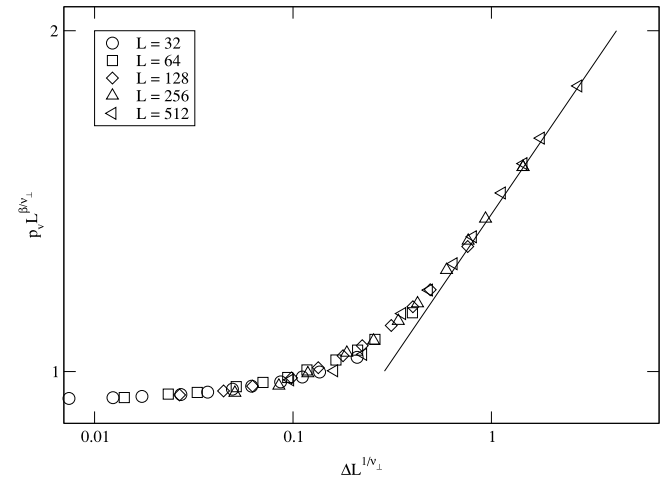


(c) COSTA + RUSCH.

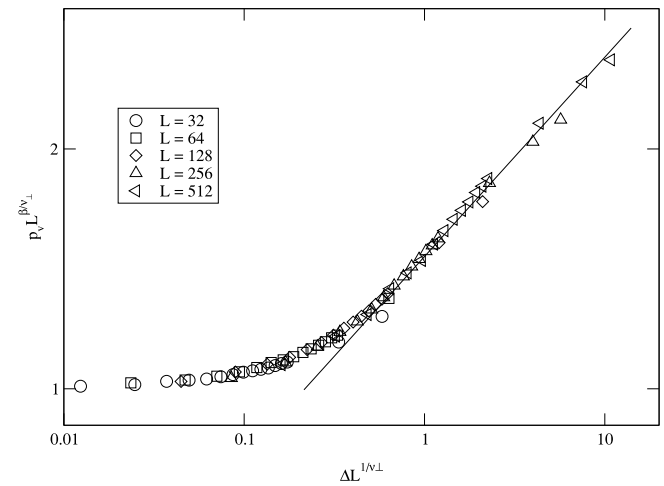
Fig. 2. Log-log plots of p_v versus L for some values of the parameter y_B (indicated in the figures), near the critical point, for (a) $\alpha = 0.2$, (b) $\alpha = 0.5$, and (c) $\alpha = 0.8$. From the slope of the straight lines we found $\beta/\nu_\perp = 0.251$ (a), 0.254 (b) and 0.255 (c).



(a) COSTA + RUSCH.



(b) COSTA + RUSCH.



(c) COSTA + RUSCH.

Fig. 3. Collapse of the data points for the order parameter p_v for different lattice sizes L for the values (a) $\alpha = 0.2$, (b) $\alpha = 0.5$ and (c) $\alpha = 0.8$. The figure is a log–log plot of $p_v L^{\beta/\nu_\perp}$ versus $\Delta L^{1/\nu_\perp}$.

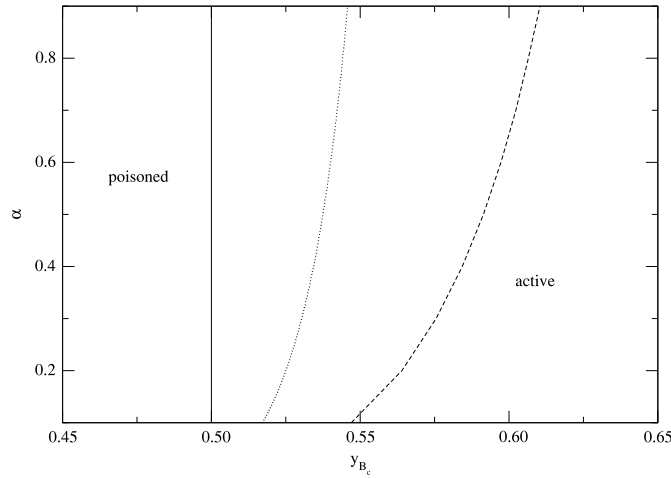


Fig. 4. Phase diagram of the model in the site mean field (solid line), pair mean field (dotted line) and Monte Carlo simulations (dashed line). These lines separate the absorbing states from the active steady states, for the possible combinations of y_B and α . The system will saturate for the combinations that are on the left of those lines.

In order to carry out a finite-size scaling analysis for the order parameter, a number of independent runs were done near the transition point for each lattice size, and for $\alpha = 0.2, 0.5$ and 0.8 . Data obtained from the quasiequilibrium active steady states were then sampled. We have plotted, in Fig. 3, the quantity $p_v L^{\beta/\nu_\perp}$ versus $\Delta L^{1/\nu_\perp}$ in a log–log scale, for various lattice sizes and values of the parameter α , showed in the figures. As we can see, the data for the different lattice sizes, in each plot, collapse very well, suggesting the correctness of the scaling form of Eq. (25). Thus, for large values of the argument of the function Φ in Eq. (25), the data should fall on a straight line with slope β .

The collapse of the data points was obtained with the following values of the parameters: $\beta = 0.27(2)$, $\nu_\perp = 1.08(3)$ and $y_{B_c} = 0.5636(4)$ for $\alpha = 0.2$, $\beta = 0.26(2)$, $\nu_\perp = 1.08(2)$ and $y_{B_c} = 0.5915(1)$ for $\alpha = 0.5$ and $\beta = 0.27(1)$, $\nu_\perp = 1.08(2)$ and $y_{B_c} = 0.6065(1)$ for $\alpha = 0.8$. We observe that the ratios β/ν_\perp are the same as those found in Fig. 2. The values we have found are compatible with the best values of the static critical exponents of the Directed Percolation [37] and we conclude that there is a good agreement between the values we found in our static Monte Carlo simulations and those of the DP. This is a good evidence that monomer–monomer reaction model with B desorption is in the same universality class of the Directed Percolation. Fig. 4 show the phase diagram of the model in the site and pair mean field approximation, as well as, the corresponding phase diagram obtained by Monte Carlo simulations.

4. Dynamic Monte Carlo simulations

We also studied the dynamical critical behavior of the model by introducing a suitable time variable. It is defined as being the mean time required for the system to become completely poisoned. Firstly, we define the time for a selected sample to become poisoned, that is,

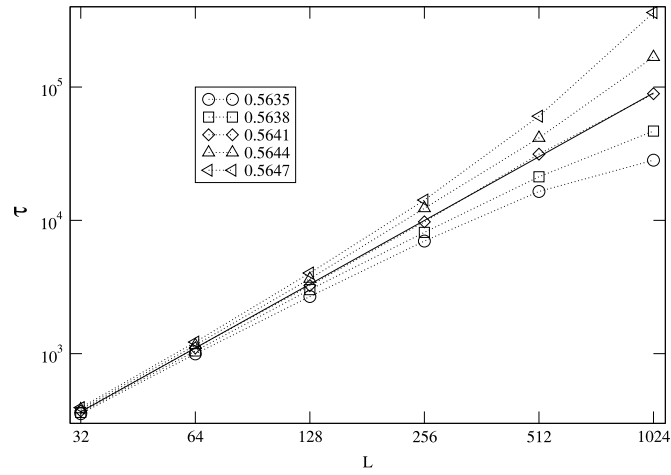
$$\tau_s = \frac{\sum_t t p_v}{\sum_t p_v}. \quad (26)$$

This particular function depends on the linear size L of the system and on the parameter y_B , as well as on the value of the parameter α . Then, we take an average over all the independent samples, getting the quantity $\tau = \langle \tau_s \rangle_s$, which is assumed to have the scaling form [36]

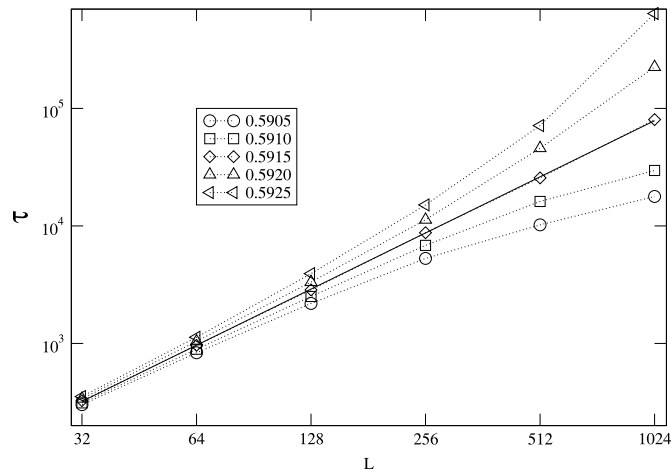
$$\tau \sim L^z \phi(\Delta L^{1/\nu_\perp}). \quad (27)$$

In Eq. (27) the scaling function ϕ is assumed to behave as $\phi(0) \sim 1$ at the critical point, so that a log–log plot of τ versus the system size L is a straight line with the slope z . This result is displayed in our Fig. 5 for the same values of the parameter α as those used in the Figs. 2 and 3. From these figures we obtain $z = 1.59(1)$ and $y_{B_c} = 0.5641(3)$ for $\alpha = 0.2$, $z = 1.58(1)$ and $y_{B_c} = 0.5915(5)$ for $\alpha = 0.5$, and $z = 1.59(1)$ and $y_{B_c} = 0.6067(3)$ for $\alpha = 0.8$. Eq. (27) must be consistent with the definition of the ν_\parallel exponent: in the limit of a system with an infinite lattice size ($L \rightarrow \infty$) the characteristic time diverges as $\tau \sim (y_B - y_{B_c})^{-\nu_\parallel}$. So, the z and the ν_\parallel exponents are related by $z = \nu_\parallel/\nu_\perp$. From these results we estimate the values $\nu_\parallel = 1.72(6)$, $1.71(4)$ and $1.72(4)$ for $\alpha = 0.2, 0.5$ and 0.8 , respectively.

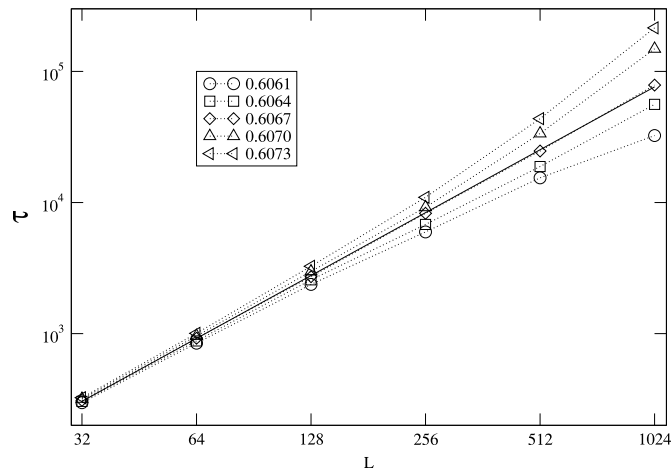
Another way to get information about these critical exponents at the critical point, is to consider, for a fixed time t , all the samples (the surviving ones and those which entered the absorbing state). Defining δ as the average of the order



(a) COSTA + RUSCH.

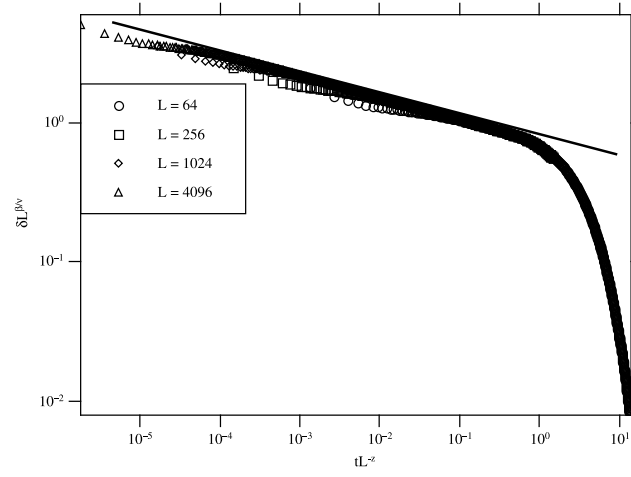


(b) COSTA + RUSCH.

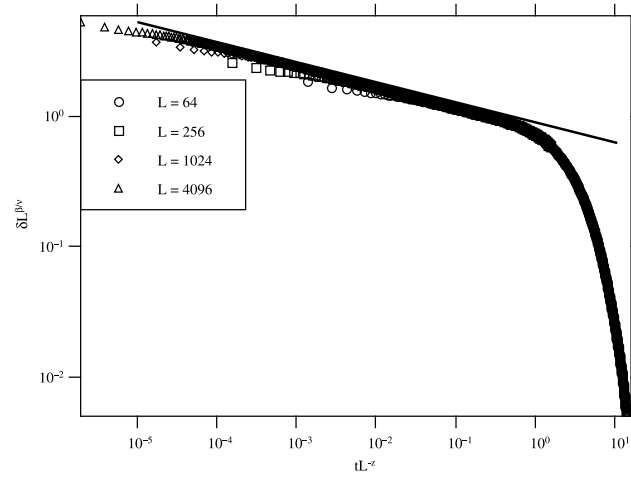


(c) COSTA + RUSCH.

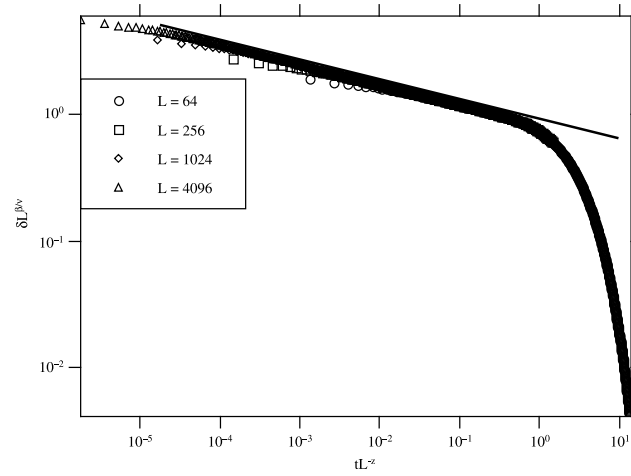
Fig. 5. Log–log plots of τ versus L for some values of the parameter y_B (indicated in the figures), near the critical point, for different values of the parameter α . In figure (a), $\alpha = 0.2$ and the slope of the straight line gives $z = 1.59$, while for the values $\alpha = 0.5$ (b) and 0.8 (c), z is 1.58 and 1.59 , respectively.



(a) COSTA + RUSCH.



(b) COSTA + RUSCH.



(c) COSTA + RUSCH.

Fig. 6. Collapse of the data points for the dynamical behavior of the order parameter at the critical point, for $\alpha = 0.2$ (a), $\alpha = 0.5$ (b) and $\alpha = 0.8$ (c). The slope of the straight line gives the ratio $\beta/\nu_{\parallel} = 0.15, 0.15$ and 0.16 .

parameter over many samples, at the critical point, this quantity will depend on the system size L as well as the value of α , and on time. For the long time behavior and for a large system size one can assume the following scaling form

$$\delta \sim L^{-\beta/\nu_{\perp}} \psi(t/L^z). \quad (28)$$

We have plotted, in Fig. 6, $\delta L^{\beta/\nu_{\perp}}$ versus t/L^z on a log–log scale. The data points collapse very well for $\beta/\nu_{\perp} = 0.25(3)$, $z = 1.58(1)$ and $y_{Bc} = 0.5636(4)$ in the case $\alpha = 0.2$; $\beta/\nu_{\perp} = 0.24(2)$, $z = 1.58(1)$ and $y_{Bc} = 0.5915(1)$ in the case $\alpha = 0.5$ and $\beta/\nu_{\perp} = 0.25(1)$, $z = 1.58(1)$ and $y_{Bc} = 0.6065(1)$ in the case $\alpha = 0.8$. All these values are consistent with the previous ones we have found by employing the other manner of collapsing the order parameter data. As we can see from these figures, for $t < L^z$ the data points collapse onto a straight line with the slope $-\beta/\nu_{\parallel} = -0.15(1)$, $-0.15(1)$ and $-0.16(1)$ for the three values of the parameter α . Finally, from these ratios, we can estimate the value of the critical exponent ν_{\parallel} . We found the values 1.8(2), 1.7(2) and 1.7(2) for $\alpha = 0.2, 0.5$ and 0.8 , respectively.

5. Conclusions

We have studied the monomer–monomer reaction model with B desorption on a catalytic surface. We have considered the site and the pair mean-field approximations to obtain the steady states and a qualitative picture of the critical behavior of the model for different values of the probability α . The model displays a continuous phase transition into a single absorbing state. The critical point obtained via pair approximation agree qualitatively with that found by Monte Carlo simulations. By employing finite-size scaling arguments, we determined the static and dynamic critical exponents of the model. All the values we have found are in agreement with those of the Directed Percolation (DP) in one dimension. This was indeed expected, since the phase transition from the active to the single absorbing state is one in which the concentration of vacancies goes continuously to zero. This is a strong evidence in favor of the universality: models with different dynamical rules exhibit the same critical behavior. The essential characteristic shared by these models is a continuous phase transition into an absorbing state. The DP conjecture asserts that models with a continuous phase transition into an absorbing state belong generically to the DP universality class. In summary, based on the values we have found for the static and dynamic critical exponents,¹ and on the DP conjecture, we can conclude that the monomer–monomer model with desorption, in one dimension, belongs to the same universality class of the DP, which corroborate the results obtained by Jun Zhuo and Sidney Redner [32].

Acknowledgments

This work was partially supported by the Brazilian agencies CAPES, CNPq and FAPESC.

References

- [1] F. Schlögl, Z. Phys. 253 (1972) 147.
- [2] R.M. Ziff, E. Gulari, Y. Barshad, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 2553.
- [3] A.G. Dickman, B.C.S. Grandi, W. Figueiredo, R. Dickman, Phys. Rev. E 59 (1999) 6361; E.C. da Costa, W. Figueiredo, Phys. Rev. E 61 (2000) 1134; G.L. Hoenicke, W. Figueiredo, Phys. Rev. E 62 (2000) 6216; T. Aukrust, D.A. Browne, I. Webman, Phys. Rev. A 41 (1990) 5294.
- [4] J. Marro, R. Dickman, Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models, Cambridge University Press, New York, 1999.
- [5] Tânia Tomé, Mário José de Oliveira, Stochastic Dynamics and Irreversibility, Springer, Heidelberg, 2015.
- [6] R.N. Mantegna, H.E. Stanley, An Introduction to Econophysics: Correlation and Complexity in Finance, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [7] J.V. Andersen, D. Sornette, Eur. Phys. J. B 31 (2003) 141.
- [8] R. Dickman, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 108701.
- [9] R. Dickman, T. Tomé, M.J. de Oliveira, Phys. Rev. E 66 (2002) 016111.
- [10] T. Tomé, M.J. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5643.
- [11] J. Krug, Adv. Phys. 46 (1997) 139.
- [12] A.-L. Barabási, H.E. Stanley, Fractal Concepts in Surface Growth, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [13] D. Chowdhury, L. Santen, A. Schadschneider, Phys. Rep. 329 (2000) 199.
- [14] V.S. Leite, W. Figueiredo, Phys. Rev. E 66 (2002) 46102; M.F. Andrade, W. Figueiredo, Phys. Rev. E 81 (2010) 021114.
- [15] Javier E. Satulovsky, Tânia Tomé, Phys. Rev. E 49 (1994) 5073.
- [16] Tânia Tomé, Mário J. de Oliveira, Phys. Rev. E 79 (2009) 061128.
- [17] Tânia Tomé, Mário J. de Oliveira, J. Phys. A 44 (2011) 095005.
- [18] W. Figueiredo, B.C.S. Grandi, Braz. J. Phys. 30 (2000) 58.
- [19] M. Godoy, W. Figueiredo, Phys. Rev. E 66 (2002) 036131.
- [20] Tânia Tomé, Mário J. de Oliveira, Phys. Rev. E 91 (2015) 042140.
- [21] Kenneth G. Wilson, Phys. Rev. B 4 (1971) 3174; Phys. Rev. B 4 (1971) 3184.
- [22] V. Privman (Ed.), Nonequilibrium Statistical Mechanics in One Dimension, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1997.

¹ We have simulated this model for the values $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 0.9$ and all of them gives the critical exponents compatible with those of the DP universality class in one dimension.

- [23] R.M. Ziff, B.J. Brosilow, *Phys. Rev. A* 46 (1992) 4630;
I. Jensen, H.C. Fogedby, R. Dickman, *Phys. Rev. A* 41 (1990) 3411;
R. Dickman, M. Burschka, *Phys. Lett. A* 127 (1988) 132;
E.V. Albano, *Surf. Sci.* 306 (1994) 240;
J.W. Ewans, M.S. Miesch, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 833;
V.S. Leite, B.C.S. Grandi, W. Figueiredo, *J. Phys. A: Math. Gen.* 34 (2001) 1967;
E.C. da Costa, W. Figueiredo, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 331;
E.C. da Costa, W. Figueiredo, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7610.
- [24] Robert M. Ziff, Kristen Fichthorn, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 2038.
- [25] Paul Meakin, Douglas J. Scalapino, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 731.
- [26] P.L. Krapivsky, *J. Phys. A: Math. Gen.* 25 (1992) 5831.
- [27] Hyunggyu Park, Joachim Köhler, In-Mook Kim, Daniel ben-Avraham, Sidney Redner, *J. Phys. A: Math. Gen.* 26 (1993) 2071.
- [28] D. ben-Avraham, D. Considine, P. Meakin, S. Redner, H. Takayasu, *J. Phys. A: Math. Gen.* 23 (1990) 4297.
- [29] K.S. Brown, K.E. Bassler, D.A. Browne, *Phys. Rev. E* 56 (1997) 3953.
- [30] Joaquin Cortés, Heinrich Puschmann, Eliana Valencia, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1467.
- [31] E.V. Albano, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 656.
- [32] Jun Zhuo, Sidney Redner, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2822.
- [33] R. Dickman, I. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2391.
- [34] H. Hinrichsen, *Braz. J. Phys.* 30 (2000) 69.
- [35] Kazumasa A. Takeuchi, Masafumi Kuroda, Hugues Chaté, Masaki Sano, *Phys. Rev. E* 80 (2009) 051116.
- [36] E.C. da Costa, W. Figueiredo, *Braz. J. Phys.* 33 (2003) 487.
- [37] H. Hinrichsen, *Adv. Phys.* 49 (2000) 815.