

MODELO DE REAÇÃO $A+B \rightleftharpoons 2V$ EM UMA DIMENSÃO

Rodrigo Reinert da Silva ¹, Edio Cunha da Costa ²

¹ Acadêmico do Curso de Licenciatura em Física CCT - bolsista PIBIC/CNPq.

² Orientador, Departamento de Física CCT – edio.costa@udesc.br

Palavras-chave: Catálise. Fenômenos críticos. Transição de fase.

Neste trabalho buscou-se estudar um modelo de reação monômero-monômero em uma cadeia linear. O modelo é descrito pela seguinte reação: $A+B \rightleftharpoons 2V$, em que A e B são dois monômeros que se aniquilam e deixam dois sítios vazios V; a reação inversa, na qual dois sítios vazios davam origem aos monômeros A e B também era permitida. Trata-se, essencialmente, de um modelo de criação e aniquilação de partículas. Para isso foi necessário inicialmente fazer um estudo de referências teóricas que tratassem desse tipo de problema.

As primeiras referências estudadas tratavam de transições de fase de primeira e segunda ordem, estabilidade de sistemas termodinâmicos e fenômenos críticos, que são observados com frequência em reações de catálise, como a proposta nesse trabalho. Posteriormente passou-se a estudar artigos que trabalhavam com diferentes modelos de catálise e aplicavam aproximações de sítios e pares independentes, assim como simulação de Monte Carlo, para estudar a evolução temporal dos modelos e suas transições de fase.

Então, da mesma forma que os artigos estudados, aplicou-se a aproximação de sítios e pares para ver se haviam indícios de transição de fase no nosso modelo. Na aproximação de sítios independentes nós desconsideramos a correlação entre sítios primeiros vizinhos e os tratamos como estatisticamente independentes. Consideramos também que o sistema é translacionalmente invariante. Dessa forma definimos as densidades $p_i = N_i/N$ como sendo o número de sítios ocupados pela espécie i dividido pelo número total N de sítios na cadeia linear. O índice i representa os monômeros A e B, assim como os sítios vazios, V.

A evolução temporal do sistema é dada pelas equações de ganho-perda $\frac{dp_A}{dt} = \gamma p_V^2 - p_A p_B$ e $\frac{dp_V}{dt} = 2p_A p_B - 2\gamma p_V^2$, sendo que $p_A + p_B + p_V = 1$. Nestas equações γ é a taxa de criação dos monômeros A e B a partir de dois sítios vazios; a taxa inversa é 1 e se refere à aniquilação de A e B resultando em dois sítios vazios. Estas equações não puderam ser resolvidas analiticamente, mesmo para os estados estacionários. Então foram resolvidas pelo método de Runge Kutta de 4ª ordem. A Fig. 1 mostra alguns resultados.

Na aproximação de pares introduzimos a correlação entre dois sítios primeiros vizinhos usando a definição da probabilidade condicional $P(i|j)$, que é a probabilidade de um sítio ser do tipo i, dado que um de seus sítios primeiros vizinhos é do tipo j. Definimos assim a probabilidade $p_{ij} = p_j P(i|j)$, de que um par de sítios primeiros vizinhos esteja na configuração i-j, com i, j=A, B, V. Considerou-se apenas as probabilidades de pares $p_{VV}, p_{AV}, p_{BV}, p_{AA}, p_{BB}$ e p_{AB} , visto que os pares i-j e j-i, mesmo sendo diferentes, ocorrem com a mesma probabilidade. As densidades de pares satisfazem $p_{VV} + p_{AA} + p_{BB} + 2(p_{AV} + p_{BV} + p_{AB}) = 1$. A dinâmica do modelo também é

dada por equações de ganho e perda que são escritas com base nas mudanças de configuração de um dado par de sítios primeiros vizinhos. Por exemplo $\frac{dp_{AV}}{dt} = \sum T_{ganho} - \sum T_{perda}$, sendo T_{ganho} as taxas dos processos que envolvem o aumento da probabilidade p_{AV} , como $VV \rightarrow AV$, dentre outras, e T_{perda} é definida de modo semelhante. Assim, obtemos um conjunto de seis equações diferenciais não lineares e acopladas que foram resolvidas numericamente. O resultado, é semelhante, qualitativamente, aos da Fig. 1.

Os estados estacionários foram obtidos em ambas aproximações. Na Fig.2 apresentamos as densidades estacionárias, na aproximação de pares, para diferentes valores de γ . Nossos resultados não mostraram transição de fase porque não há uma faixa de valores de γ para os quais a cadeia se encontre saturada, ou seja, sem sítios vazios, sendo o mesmo observado para outras condições iniciais.

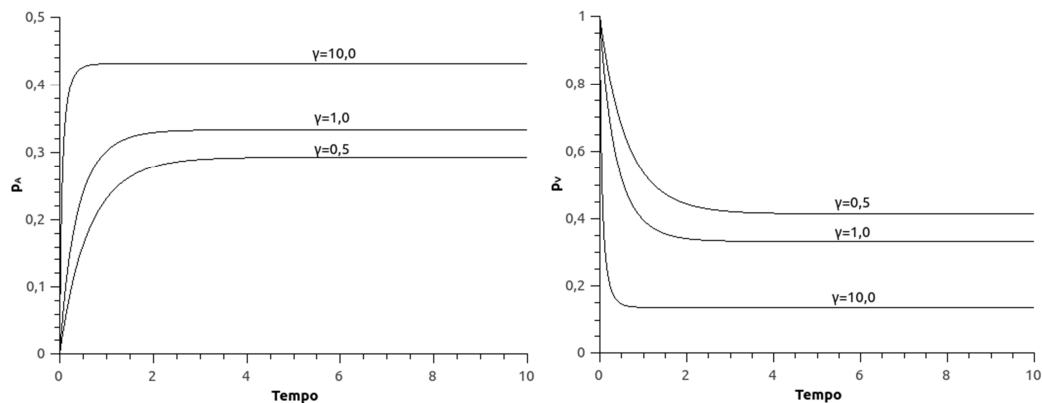


Fig. 1 Gráfico das densidades p_A, p_V em função do tempo na a aproximação de sítios para diferentes γ . A densidade p_B tem o mesmo comportamento que p_A e usamos a condição inicial de uma cadeia vazia.

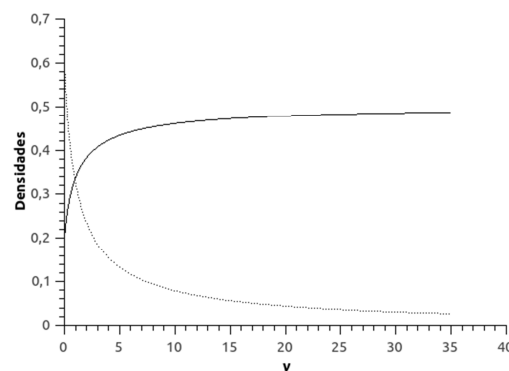


Fig. 2 Gráfico das densidades, p_A, p_B, p_V em função do parâmetro γ nos estados estacionários para a aproximação de pares. A condição inicial adotada para este gráfico foi a de uma cadeia vazia. p_A, p_B estão representados pela linha contínua, pois são iguais ao longo do gráfico e p_V está representado pela linha pontilhada.