

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Física

DIAGRAMA DE FASES E PROPRIEDADES CRÍTICAS DE MODELOS CATALÍTICOS

VANESSA SOUZA LEITE

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em
Física da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Florianópolis, abril de 2002

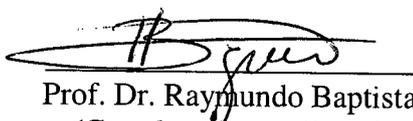
DIAGRAMA DE FASES E PROPRIEDADES
CRÍTICAS DE MODELOS CATALÍTICOS

Vanessa Souza Leite

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA, com especialização em MECÂNICA ESTATÍSTICA E TRANSIÇÕES DE FASES e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação.



Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(Orientador)

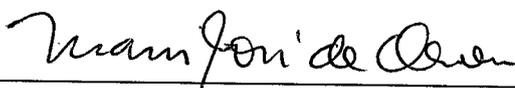


Prof. Dr. Raymundo Baptista
(Coordenador do Curso)

BANCA EXAMINADORA



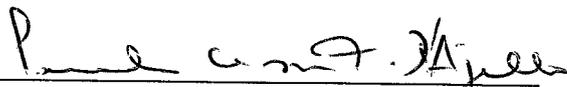
Prof. Dr. Wagner Figueiredo (FSC – UFSC)
(Presidente)



Prof. Dr. Mário José de Oliveira (IF – USP)



Prof. Dr. Márcio Santos (UNIVALI)



Prof. Dr. Paulo Cesar T. D'Ajello (FSC – UFSC)
(Suplente)

Aos meus pais,
pelo incentivo, amor e companheirismo,
necessários para chegar até aqui.

Agradecimentos

Ao professor Wagner Figueiredo, por sua dedicação, apoio e paciência.

À professora Bartira Cabral da Silveira Grandi, bem como aos colegas de sala, Edio Cunha da Costa, Maurício Girardi e Maurício Godoy, pela ajuda durante o trabalho e elaboração da dissertação.

Ao professor Ronald Dickman, pelas sugestões e dicas referentes às simulações.

À CAPES e ao Curso de Pós-graduação em Física, pelo apoio financeiro.

Sobretudo aos meus pais, Vanderh Leite e Maria Ângela Souza Leite e à minha irmã, Gleisi Souza Leite, pela paciência e compreensão durante todo o meu trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	ii
Resumo	vi
Abstract	vii
1 Introdução	1
2 Momentos do parâmetro de ordem e suas razões no ponto crítico do modelo ZGB	10
2.1 Simulações de Monte Carlo	11
2.2 Razões entre momentos do parâmetro de ordem	16
2.3 Resultados	17
3 Estudo de reações do tipo $\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B$ nas redes quadrada e triangular	23
3.1 Simulações de Monte Carlo	25
3.2 Difusão ou dessorção nas simulações de Monte Carlo	31
3.3 Resultados	36
4 Influência da temperatura do substrato em reações do tipo $\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B$	40
4.1 Simulações de Monte Carlo	42
4.2 Diagramas de cobertura para diferentes temperaturas	47
4.3 Transições de fases	52
5 Conclusões	68
Bibliografia	70

Lista de Figuras

1.1	Diagrama de coberturas da rede em função da taxa p de adsorção da molécula de CO para o modelo ZGB	4
1.2	Diagrama de estabilidade das soluções das equações na aproximação de sítios para o modelo ZGB	7
2.1	Representação do processo de adsorção da molécula de CO no modelo ZGB	11
2.2	Representação do processo de adsorção da molécula de O_2 no modelo ZGB	12
2.3	Representação do processo de reação no modelo ZGB	12
2.4	Evolução temporal da cobertura da rede com $L = 120$, para $p = 0.20$, $p = 0.45$ e $p = 0.80$	15
2.5	Evolução temporal da densidade de sítios vazios em uma rede com $L = 20$ para $p = 0.387$	18
2.6	Evolução temporal da densidade de sítios vazios em uma rede com $L = 120$ para $p = 0.387$	18
2.7	Densidade de sítios vazios nos estados estacionários <i>vs</i> tamanho do sistema, para $p = 0.385, 0.386, 0.3875, 0.389$ e 0.390	19
2.8	Razão Q_2/m_1^2 <i>vs</i> p	20
2.9	Razão m_3/m_1^3 <i>vs</i> p	20
2.10	Razão m_2/m_1^2 <i>vs</i> p	21
2.11	Razões entre os momentos do parâmetro de ordem para o modelo ZGB no ponto crítico	22

3.1	Representação do processo de adsorção da molécula de BA em dois sítios da rede	26
3.2	Representação do processo de reação no modelo com adsorção de BA em dois sítios	26
3.3	Representação da rede triangular usada como catalisador	27
3.4	Densidades das espécies na rede quadrada em função de y_{BA}	30
3.5	Densidades das espécies na rede triangular em função de y_{BA}	30
3.6	Representação do processo de difusão de moléculas BA na rede quadrada .	32
3.7	Representação do processo de difusão de moléculas BA na rede triangular .	32
3.8	Representação do processo de difusão de átomos A na rede quadrada . . .	33
3.9	Representação do processo de difusão de átomos A na rede triangular . . .	33
3.10	Representação do processo de dessorção de uma molécula BA numa rede quadrada	34
3.11	Densidades das espécies na rede quadrada ($L = 80$), considerando o processo de difusão de átomos A , em função de y_{BA} , para $r = 10^{-3}$	36
3.12	Densidades das espécies na rede triangular ($L = 80$), considerando o processo de difusão de átomos A , em função de y_{BA} , para $r = 10^3$	37
3.13	Densidades das espécies na rede triangular ($L = 80$), considerando o processo de difusão de moléculas de BA , em função de y_{BA} , para $r = 10^3$. . .	38
3.14	Densidades das espécies na rede triangular ($L = 80$), considerando o processo de dessorção de moléculas de BA , como função de y_{BA} , para $r = 10^3$	39
4.1	Configurações da rede nas vizinhanças de um sítio escolhido para a adsorção de uma molécula BA	42
4.2	Configurações da rede nas vizinhanças de um sítio escolhido para a adsorção de uma molécula A_2	43
4.3	Configurações da rede com possíveis reações	44

4.4	Densidades das espécies na rede quadrada com $L = 128$ em função de y_{BA} , para $T = 10^4$	47
4.5	Densidades das espécies na rede quadrada com $L = 128$ em função de y_{BA} , para $T = 0.5$	49
4.6	Densidades das espécies na rede quadrada com $L = 128$ em função de y_{BA} , para $T = 10^{-4}$	50
4.7	Diagrama de fases (T versus y_{BA}) do modelo com dependência da temperatura e da interação entre os reagentes	51
4.8	Densidade estacionária de sítios vazios versus o tamanho do sistema para $T = 1.281$, e para $y_{BA} = 0.0110, 0.0115, 0.0120, 0.0125$ e 0.0130	54
4.9	Densidade estacionária de sítios vazios versus o tamanho do sistema para $T = 15.7$, e para $y_{BA} = 0.525, 0.530, 0.535, 0.540$ e 0.545	54
4.10	Densidade estacionária de sítios vazios versus o tamanho do sistema para $T = 2000$, e para $y_{BA} = 0.618, 0.619, 0.620, 0.621$ e 0.622	55
4.11	Colapso dos dados nas vizinhanças de $y_c = 0.535$ para a temperatura $T = 15.7$	56
4.12	Razão m_4/m_2^2 versus y_{BA} para a temperatura $T = 1.281$	58
4.13	Razão m_3/m_1m_2 versus y_{BA} para a temperatura $T = 1.281$	58
4.14	Razões dos momentos no ponto crítico para $T = 1.281$	59
4.15	Curva de histerese observada na transição para a temperatura $T = 13$. . .	60
4.16	Curva de histerese observada na transição para a temperatura $T = 1000$. .	61
4.17	Curvas para a densidade de sítios vazios obtidas com a rede inicialmente desocupada (quadrados), e com a rede ocupada por 90% de seus sítios por moléculas BA (círculos) na temperatura $T = 12.9$	61
4.18	Densidade estacionária de sítios vazios versus tamanho do sistema, $T = 1.5$ e para $y_{BA} = 0.8426, 0.8430, 0.8434, 0.8438$ e 0.8442	62
4.19	Densidade estacionária de sítios vazios versus tamanho do sistema, $T = 7.5$ e para $y_{BA} = 0.681, 0.682, 0.683, 0.684$ e 0.685	63

4.20	Colapso dos dados nas vizinhanças de $y_c = 0.8434$ para a temperatura $T = 1.5$	64
4.21	Razões entre os momentos da densidade de sítios vazios no ponto crítico para $T = 7.5$	65
4.22	Curva de histerese observada na transição para a temperatura $T = 10^{-1}$. .	66
4.23	Curva de histerese observada na transição para a temperatura $T = 10^{-3}$. .	66

Resumo

Neste trabalho utilizamos simulações de Monte Carlo para investigar os processos reativos que ocorrem sobre uma superfície catalítica. Inicialmente, estudamos o conhecido modelo ZGB, proposto por Ziff, Gulari e Barshad, que descreve a oxidação do monóxido de carbono sobre uma superfície de platina. Para esse modelo, calculamos as razões entre os momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico, e obtivemos resultados que confirmam que ele pertence à classe de universalidade da Percolação Dirigida (DP). Consideramos um segundo modelo para investigar reações do tipo $(\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B)$, em que as duas moléculas que são adsorvidas na rede, necessitam de dois sítios vizinhos para esse processo ocorrer. Mostramos que os resultados das simulações deste modelo, indicam a presença de uma janela reativa somente quando consideramos outros efeitos existentes na catálise heterogênea, como a difusão e dessorção das partículas adsorvidas. O terceiro modelo estudado, que é um variante do modelo ZGB, leva em conta a temperatura da superfície e a energia de interação entre as partículas adsorvidas. Para esse modelo, obtivemos o seu diagrama de fases no plano temperatura do sistema *versus* taxa de adsorção de moléculas, e descrevemos a natureza das transições de fases presentes no modelo.

Abstract

In this work we have employed Monte Carlo simulations to investigate the reactive process that occur onto a catalytic surface. Firstly, we studied the well known ZGB model, introduced by Ziff, Gulari and Barshad, which describes the oxidation of the carbon monoxide over a platinum surface. For this model, we computed the moment ratios at the critical point, and we found results that show it belongs to the universality class of the Directed Percolation (DP). We considered a second model to investigate reactions of the type $(\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B)$ for which two nearest-neighbour sites are needed for the adsorption of both molecules. We have shown that the results of the simulations support the idea of a reactive window only when we consider the diffusion or desorption of the adsorbed particles. The third model studied, which is a variant of the ZGB model, takes into account the temperature of the catalyst and the energy of interaction between the adsorbed particles. For this model, we found its phase diagram in the plane temperature *versus* adsorption rate of molecules, and we described the nature of the phase transitions presented in the model.

Capítulo 1

Introdução

Há uma classe abrangente de sistemas físicos, com muitos graus de liberdade, que exibem estados estacionários que não podem ser descritos pela teoria termodinâmica de equilíbrio. Esses sistemas, freqüentemente abertos e sujeitos a agentes externos, necessitam de um longo tempo para alcançar o seu estado estacionário. O tratamento teórico desses sistemas é muito mais difícil, uma vez que não podem ser descritos pelo formalismo Gibbsiano [1, 2]. Sistemas desse tipo geralmente não obedecem também à condição do balanço detalhado: o sistema alcança determinados estados através de processos irreversíveis.

Assim como ocorre no caso de sistemas em equilíbrio, os sistemas fora do equilíbrio também sofrem transições de fase [3, 4]. Neste caso, as transições não podem ser definidas em função de um comportamento singular observado na energia livre, mas sim, em função de alguma mudança significativa nas características macroscópicas do sistema. Por exemplo, em sistemas que sofrem reações químicas, a concentração de reagentes pode mudar descontinuamente, característica de uma transição de fases de primeira ordem, ou continuamente, típico de uma transição de fases de segunda ordem. Comparado ao caso de sistemas em equilíbrio, relativamente pouco é conhecido sobre a natureza das transições de fases observadas em sistemas fora do equilíbrio; entretanto, algumas idéias e conceitos utilizados no estudo das transições de fases em sistemas no equilíbrio [5] podem ser aplicados nestes casos, propiciando um melhor conhecimento das características das transições

de fases em sistemas dessa classe.

Em nosso trabalho, utilizaremos como instrumento de estudo as simulações de Monte Carlo. O método de Monte Carlo, que pode ser utilizado na resolução de uma grande variedade de problemas [6, 7], tornou-se, com o aprimoramento das máquinas eletrônicas de grande capacidade de cálculo numérico, um importante instrumento da Física Computacional.

O método de Monte Carlo, além de possibilitar a resolução de problemas onde não é possível uma abordagem analítica ou experimental, tem como sua principal motivação de uso, o fato de viabilizar a estimativa de algumas grandezas físicas relacionadas a um dado sistema, a partir do conhecimento de uma reduzida fração de seus estados possíveis. A idéia consiste em gerar uma seqüência de configurações independentes através da aplicação de regras dinâmicas que descrevem o modelo a partir de uma configuração inicial. A seqüência de configurações é descrita por uma cadeia de Markov, onde cada configuração depende apenas da imediatamente anterior. Algumas configurações iniciais são geradas longe do estado estacionário, mas à medida que o tempo passa, podemos nos aproximar de configurações típicas do estado de equilíbrio ou estacionário, que podem então, ser utilizadas na determinação das propriedades de interesse do sistema em consideração.

Neste trabalho utilizamos simulações de Monte Carlo para estudar os diagramas de coberturas e as transições de fases observadas em sistemas físico-químicos, onde as reações químicas ocorrem sobre uma superfície catalisadora [8]. Sistemas desse tipo, caracterizam-se por apresentar estados em que a superfície catalisadora encontra-se totalmente ocupada por reagentes, impossibilitando assim, a ocorrência de novas adsorções e, conseqüentemente, impedindo novas reações. Estados desse tipo são alcançados através de processos irreversíveis, levando portanto, o sistema a um estado estacionário absorvente, do qual ele não pode mais escapar.

Além do interesse científico no estudo desses problemas, como o da catálise heterogênea, inúmeras aplicações tecnológicas importantes podem ser derivadas [8]. Como exemplo, podemos citar a superfície de platina encontrada no sistema de exaustão dos

automóveis, usada para catalisar a reação de oxidação do monóxido de carbono (CO), produzindo dióxido de carbono (CO_2).

Alguns aspectos qualitativos dessa reação de oxidação, foram descritos pela primeira vez em 1986, com a introdução de um modelo simplificado, por Ziff, Gulari e Barshad [9]. Nesse modelo, o catalisador (platina) é descrito por uma rede quadrada, cujos sítios podem estar vazios, ocupados por um átomo de oxigênio (O), ou por uma molécula de monóxido de carbono (CO). As moléculas de CO , que chegam à superfície com uma taxa p , são imediatamente adsorvidas após encontrarem um sítio vazio. As moléculas de O_2 , que chegam com uma taxa $(1 - p)$ na superfície, são imediatamente adsorvidas quando encontram dois sítios primeiros vizinhos vazios, dissociando-se completamente após a adsorção. Além da adsorção, o único processo considerado é a reação de oxidação do CO , ocorrendo somente se CO e O forem primeiros vizinhos na rede. Após a reação, a molécula de CO_2 formada é imediatamente ejetada da superfície, liberando dois sítios vizinhos na rede, o que possibilita a ocorrência de novas adsorções. As reações ocorrem instantaneamente, e todo o processo é controlado pela taxa p de adsorção das moléculas na superfície. O parâmetro p pode ser pensado como sendo a pressão parcial de CO na fase gasosa, admitindo-se uma mistura de gases CO e O_2 . Embora seja possível a reação ocorrer entre um oxigênio adsorvido e uma molécula de CO na fase gasosa (mecanismo de Eley-Rideal), no caso da oxidação do monóxido de carbono na presença da platina, a reação ocorre somente com ambas as espécies adsorvidas na superfície catalítica (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood) [10].

O comportamento do sistema para cada valor do parâmetro p é dado pela observação de seus estados estacionários, que por sua vez, são descritos em termos das densidades de espécies na rede, ou cobertura da rede, como também é chamada. Essas densidades são calculadas como a fração entre o número de sítios ocupados por cada espécie e o número de sítios totais da rede. Assim, por exemplo, num estado estacionário, a densidade de sítios vazios é dada pela fração entre o número de sítios da rede que encontram-se vazios (N_v) e o número total de sítios da rede (N). Além de caracterizar os

estados estacionários, as densidades de espécies também são usadas como parâmetro de ordem do sistema. O parâmetro de ordem de um sistema trata-se de uma grandeza escolhida arbitrariamente entre todas as outras relacionadas a ele, e que funciona como um bom parâmetro único para a observação, por exemplo, de transições de fases nos sistemas e sua posterior caracterização.

Através de simulações de Monte Carlo, Ziff e colaboradores [9] observaram que o modelo apresenta como resultado três cenários possíveis para os estados estacionários do sistema: um estado absorvente, com a rede totalmente ocupada por átomos de O , para $0 < p < p_1$; um estado reativo, com sítios vazios na rede e com produção de CO_2 , para $p_1 < p < p_2$; e um outro estado absorvente, com a rede totalmente ocupada por moléculas de CO , para $p > p_2$. A transição que ocorre em $p = p_1 = 0.387$ é contínua, enquanto que a transição em $p = p_2 = 0.525$ é de primeira ordem. Na figura 1.1 exibimos o diagrama de coberturas das diferentes espécies sobre a rede, bem como os valores de p_1 e p_2 determinados através das simulações.

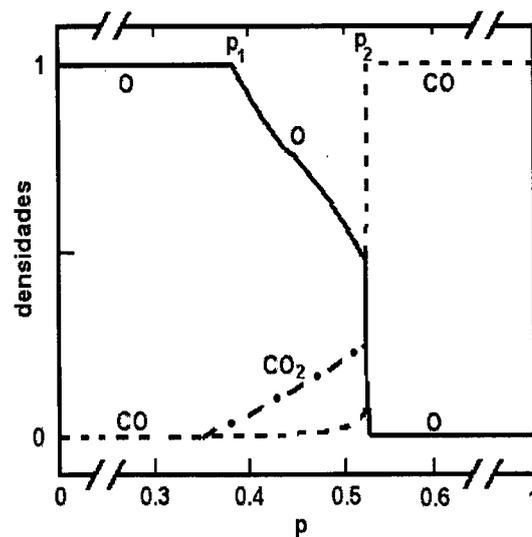


Figura 1.1: Diagrama de coberturas da rede em função da taxa p de adsorção da molécula de CO para o modelo ZGB. Linha cheia: cobertura de O ; linha tracejada: cobertura de CO . A linha de traços e pontos representa a taxa de produção de moléculas de CO_2 .

Alguns dos resultados obtidos para o modelo ZGB através de simulações, também podem ser obtidos através de aproximações efetivas de campo médio [11]. A aproximação vem do fato de estimarmos a probabilidade dos processos envolvendo um grupo de n sítios em termos da probabilidade de $n' < n$ sítios. No caso de $n' = 1$, temos a aproximação de sítios independentes, que não leva em conta as correlações entre os sítios da rede. Nesse tipo de aproximação, em geral, a taxa para um dado processo é dada pelo produto de uma probabilidade de chegada [p ou $(1 - p)$] e a probabilidade de se encontrar um sítio e sua vizinhança numa configuração que possibilite a ocorrência desse processo. Considerando essa teoria para o modelo ZGB, tomamos como variáveis dinâmicas as densidades de CO (n_{CO}) e de O (n_O) na rede, cujas taxas de variação com o tempo são determinadas pelos eventos que regem o modelo:

- (1) $CO(g) + V \rightarrow CO(a)$,
- (2) $O_2(g) + 2V \rightarrow 2O(a)$,
- (3) $CO(a) + O(a) \rightarrow CO_2(g) + 2V$.

Por exemplo, no caso da densidade de CO na rede, sua variação será positiva num evento de adsorção de CO (evento 1) e negativa, num evento de reação entre CO e O (evento 3), e portanto, a equação que rege a taxa de variação temporal de n_{CO} tem uma parte positiva e outra negativa. Na adsorção de CO sem reação (parte positiva da equação), necessitamos de um sítio vazio com seus quatro primeiros vizinhos não ocupados por átomos de O . Chamando de n_v , a fração de sítios vazios, $(1 - n_O)$, a fração de sítios não ocupados por O , e de p , a probabilidade de chegada de CO na rede, temos que a taxa de ocorrência desse processo pode ser definida por:

$$pn_v(1 - n_O)^4. \quad (1.1)$$

Na reação de CO com O , precisamos que uma molécula de O_2 seja adsorvida na superfície, e que a molécula de CO esteja posicionada em um dos três sítios vizinhos de qualquer um dos átomos de O , resultantes da dissociação da molécula de O_2 . Desta forma, nessa

aproximação, a taxa de diminuição de n_{CO} é dada por:

$$2(1-p)n_v^2[1-(1-n_{CO})^3]. \quad (1.2)$$

Assim, a equação que define a taxa total de variação com o tempo da densidade de CO , pode ser escrita como:

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = pn_v(1-n_O)^4 - 2(1-p)n_v^2[1-(1-n_{CO})^3]. \quad (1.3)$$

Repetindo esse mesmo procedimento para a taxa de variação temporal da densidade de átomos de O na rede, obtém-se:

$$\frac{dn_O}{dt} = 2(1-p)n_v^2(1-n_{CO})^3 - pn_v[1-(1-n_O)^4]. \quad (1.4)$$

As equações (1.3) e (1.4) juntamente com a condição de normalização

$$n_v + n_{CO} + n_O = 1, \quad (1.5)$$

fornecem dois tipos de soluções estacionárias:

$$n_v = 0, \quad (1.6)$$

ou

$$n_v = \frac{p}{2(1-p)} = Y. \quad (1.7)$$

Assim, para a solução estacionária, $n_v = Y$, temos:

$$(Y - n_{CO})^4 + (1 - n_{CO})^3 - 1 = 0. \quad (1.8)$$

Esta última equação tem, para $Y < Y_s = 0.638986$ (que corresponde a $p = p_s = 0.561013$, conforme a equação (1.7)) duas soluções no intervalo $[0,1]$, n_{CO}^+ e n_{CO}^- (veja figura 1.2). Para $p > p_s$, temos como única solução o envenenamento da rede por moléculas de CO ($n_{CO} = 1, n_O = n_v = 0$). O valor $p = p_s$ marca o ponto spinodal, definindo o limite de estabilidade da fase ativa.

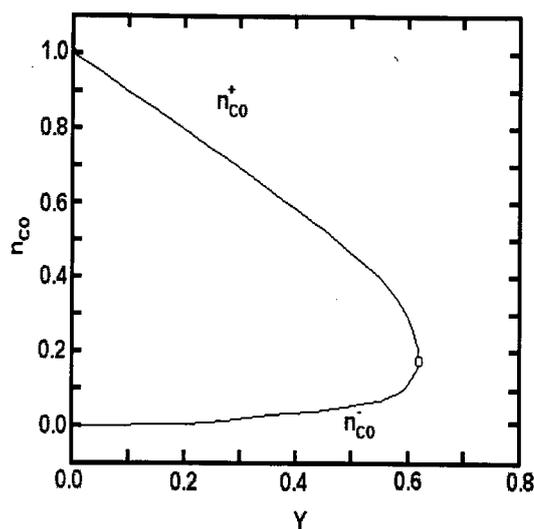


Figura 1.2: Diagrama de estabilidade das soluções das equações na aproximação de sítios para o modelo ZGB.

A solução das equações (1.3) e (1.4) com a condição inicial $n_v(0) = n_{CO}(0) = 1/2$, resulta em um diagrama de coberturas da rede em que a transição para a fase envenenada por CO concorda de forma qualitativa com os resultados da simulação ($p_2 = 0.4787$, aproximadamente 9% menor que o resultado das simulações) e cuja fase de envenenamento por O não é prevista. A aproximação em que $n' = 2$, chamada de aproximação de pares, por considerar os efeitos de correlação entre sítios primeiros vizinhos, fornece resultados um tanto melhores: $p_1 = 0.2497$ e $p_2 = 0.5241$.

Após a introdução do modelo ZGB, outros modelos derivados deste foram considerados e novos ingredientes da catálise heterogênea foram introduzidos. Por exemplo, Jensen e Fogedby [12] introduziram a difusão de átomos de O e de CO sobre a superfície. No caso da difusão rápida de O , a transição contínua entre o estado absorvente por O e o estado ativo desaparece. Tomé e Dickman [13] introduziram a dessorção de CO . Neste caso, para um valor crítico da taxa de dessorção, a transição de primeira ordem torna-se contínua. Hoenicke e Figueiredo [14] consideraram um modelo onde sítios inativos são levados em conta. Experimentalmente, os sítios inativos podem estar associados à adsorção

de chumbo durante o processo de exaustão, o que leva a uma diminuição da eficiência do catalisador. Esses autores mostraram que acima de um dado valor da concentração crítica de impurezas, a transição de primeira ordem desaparece, dando origem a uma transição de segunda ordem. Além desses, muitos outros aspectos têm sido levados em conta: geometria do substrato [15, 16], reações do tipo monômero-monômero [17], dímero-dímero [18], reações com taxa finita de recombinação dos elementos [19], natureza da superfície catalítica [10, 20, 21], etc.

Neste trabalho estudamos mais detalhadamente a transição contínua observada no modelo ZGB (região do diagrama de fases nas proximidades de p_1) através da obtenção dos momentos do parâmetro de ordem e das razões entre eles [22, 23]. Determinamos também o ponto crítico com maior precisão, bem como os expoentes críticos correspondentes.

Também investigamos alguns modelos derivados diretamente do modelo ZGB. O primeiro deles, leva em conta o tamanho da molécula de CO adsorvida sobre a superfície catalítica. Neste caso, as moléculas de CO ocupam dois sítios adjacentes na rede e podem reagir com átomos vizinhos de O (obtidos da dissociação das moléculas de O_2), somente se um átomo de oxigênio for vizinho de um átomo de carbono. Após a reação se processar, três sítios vazios são criados; entretanto, apesar do aumento do número de sítios vazios liberados em cada reação, este novo modelo não apresenta uma janela reativa de tamanho finito, devido ao fato de reduzirmos os canais de reação [18, 24, 25]. Com a finalidade de suprir essa deficiência nos canais de reação, estudamos esse mesmo modelo em redes triangulares, e introduzimos processos como a difusão de átomos de O e de moléculas de CO , bem como a dessorção de moléculas de CO .

Um outro modelo, também derivado do modelo ZGB, leva em consideração a temperatura finita do substrato e as energias de interação entre as espécies vizinhas mais próximas na rede [26, 27]. Assim, por exemplo, quando um átomo de O for vizinho mais próximo de mais de uma molécula de CO , a reação ocorrerá com maior probabilidade entre o par de reagentes que leve a uma maior diminuição da energia do sistema. O

algoritmo de Metrópolis [28], utilizado freqüentemente em simulações de Monte Carlo [29], foi então empregado para determinar as probabilidades de transição para todos os eventos possíveis.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 determinamos o ponto crítico do modelo ZGB e os expoentes críticos associados através do estudo da razão entre os momentos do parâmetro de ordem. No capítulo 3, consideramos um modelo para a oxidação de CO , onde tal molécula é tratada como um dímero na rede; apresentamos os resultados das simulações de Monte Carlo realizadas em redes quadrada e triangular, e quando os efeitos da difusão e dessorção das espécies adsorvidas são considerados. No capítulo 4, retornamos ao modelo ZGB, onde desta vez, a temperatura do substrato e as energias de interação entre as espécies adsorvidas passam a ser consideradas. Finalmente, no capítulo 5, apresentamos nossas conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Momentos do parâmetro de ordem e suas razões no ponto crítico do modelo ZGB

Neste capítulo, determinamos através de simulações de Monte Carlo, as razões entre os momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico do modelo ZGB. Seguimos a estratégia utilizada por Dickman e Leal da Silva [22, 23], para a determinação tanto dos momentos quanto das suas razões, para o modelo A [30] em uma dimensão, para o Processo de Contato [31] e o Processo de Contato de Pares [32, 33] em duas dimensões. Depois de calcular os expoentes críticos e as razões entre os momentos no ponto crítico para todos esses modelos, esses autores concluíram que todos eles pertenciam à mesma classe de universalidade da Percolação Dirigida (DP) em uma ou duas dimensões. Calculamos essas mesmas razões para o modelo ZGB e mostramos que os valores obtidos, extrapolados para redes de tamanho infinito, concordam com os valores correspondentes para a classe DP em duas dimensões [34]. Este resultado confirma os anteriores [35] de que o modelo ZGB pertence à mesma classe de universalidade da Percolação Dirigida em $(2+1)$ dimensões.

2.1 Simulações de Monte Carlo

Conforme já mencionamos no capítulo anterior, no modelo ZGB a superfície catalítica de platina é representada por uma rede regular, em cujos sítios são depositados os reagentes da reação de oxidação do monóxido de carbono.

Na figura 2.1 esquematizamos o processo de adsorção de uma molécula de CO na rede. Neste processo, ao encontrarmos um sítio vazio, a molécula de CO que encontra-se na fase gasosa, é imediatamente adsorvida.

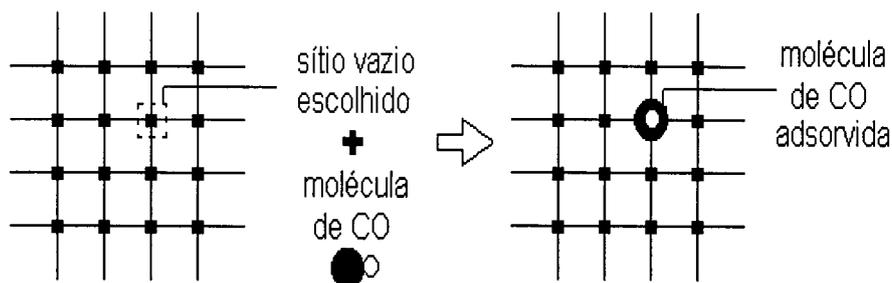


Figura 2.1: Representação do processo de adsorção da molécula de CO no modelo ZGB.

O processo de adsorção da molécula de O_2 é um pouco diferente, conforme podemos visualizar na figura 2.2. Neste processo, a molécula necessita de dois sítios vizinhos e vazios para a adsorção. Assim, segundo o modelo ZGB, escolhemos um sítio vazio da rede e, a partir dele, escolhemos de forma totalmente aleatória, um de seus primeiros vizinhos. Se este também for um sítio desocupado, a molécula é adsorvida imediatamente, dissociando-se, de forma que cada sítio torna-se ocupado por um átomo de O . Se o sítio vizinho escolhido já estiver ocupado, a molécula não pode ser adsorvida, e este processo não ocorre.

Finalmente, mostramos na figura 2.3 o único processo considerado no modelo ZGB capaz de criar sítios vazios na rede, ou seja, o processo de reação. As tentativas de ocorrência desse processo são realizadas após toda tentativa de adsorção bem sucedida

e, conforme esquematizado, a reação só ocorre quando uma molécula de CO tem como um de seus vizinhos um átomo de O . Quando isto ocorre, essas duas espécies reagem instantaneamente e os dois sítios ocupados anteriormente por essas espécies tornam-se desocupados.

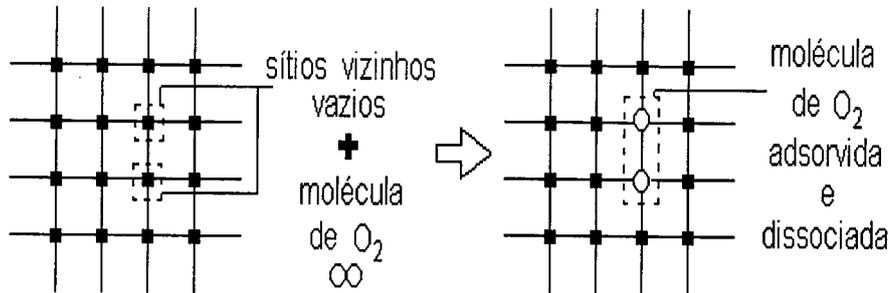


Figura 2.2: Representação do processo de adsorção da molécula de O_2 no modelo ZGB.

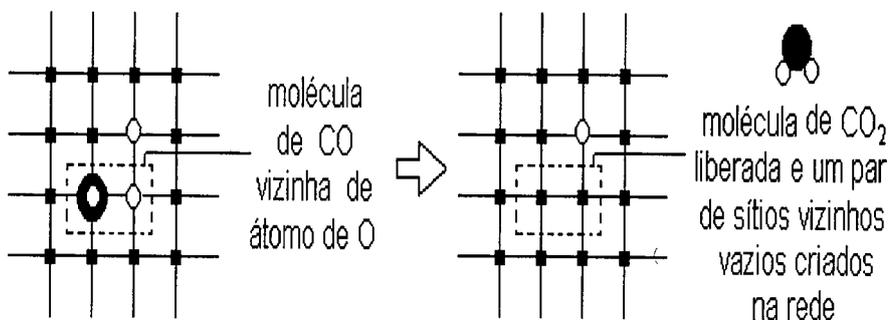


Figura 2.3: Representação do processo de reação no modelo ZGB.

De acordo com os diagramas apresentados, podemos resumir os passos do modelo ZGB através do seguinte algoritmo:

- (1) Escolhemos entre adsorver uma molécula de CO com probabilidade p ou uma molécula de O_2 com probabilidade $(1 - p)$.
- (2) Adsorção:
 - Se a molécula de CO for escolhida:

- * Escolhemos aleatoriamente um sítio vazio da rede (mantemos sempre atualizada uma lista contendo esses sítios).
- * Depositamos imediatamente a molécula.
- Se a molécula de O_2 for escolhida:
 - * Escolhemos aleatoriamente um sítio vazio da rede.
 - * Escolhemos aleatoriamente um de seus quatro sítios vizinhos.
 - * Sítio vizinho escolhido está ocupado: tentativa de adsorção fracassada.
 - * Sítio vizinho escolhido está desocupado: depositamos imediatamente a molécula.

(3) Reação: somente quando precedida por um processo de adsorção bem sucedido.

- Se a molécula de CO foi adsorvida:
 - * Verificamos os quatro sítios vizinhos mais próximos da molécula adsorvida, à procura de um átomo de O .
 - * Nenhum átomo de O é encontrado: a molécula de CO permanece adsorvida na rede.
 - * Um átomo de O é encontrado: CO e O reagem imediatamente, deixando os sítios que anteriormente ocupavam, desocupados.
 - * Mais de um átomo de O é encontrado: escolhemos aleatoriamente um dos átomos de O . CO e o átomo de O escolhido reagem imediatamente, deixando os sítios que ocupavam, vazios.
- Se a molécula de O_2 foi adsorvida:
 - * Verificamos os três vizinhos mais próximos de cada átomo de O originados da dissociação da molécula de O_2 (cada átomo de O recém-depositado já tem como vizinho mais próximo um outro átomo de O criado no mesmo processo de dissociação), à procura de uma molécula de CO .

- * Nenhuma molécula de CO é encontrada: os dois átomos de O permanecem adsorvidos na rede.
- * Uma molécula de CO é encontrada: o par de reagentes vizinhos reage imediatamente, criando um par de sítios vazios. O átomo de O que não possui uma molécula de CO vizinha, permanece adsorvido na rede.
- * Uma molécula de CO é vizinha de cada átomo de O : cada par de CO e O vizinhos reage imediatamente, liberando dois pares de sítios vazios.
- * Mais de uma molécula de CO é vizinha de um átomo de O : para o átomo de O com mais de uma possibilidade de reação, escolhemos aleatoriamente uma das moléculas de CO vizinhas. O átomo de O e a molécula de CO selecionada reagem imediatamente, liberando um par de sítios vazios. A vizinhança do outro átomo de O é analisada independentemente.

Utilizando este algoritmo, realizamos simulações de Monte Carlo em redes de dimensões lineares variando entre $L = 10$ e $L = 120$. Todas as simulações foram iniciadas com a rede totalmente desocupada. Em todas as simulações utilizamos condições periódicas de contorno (cpc), ou seja, os sítios dispostos na última coluna da rede são considerados vizinhos dos sítios dispostos na primeira coluna (e vice-versa), bem como, os sítios dispostos na última linha da rede são vizinhos dos que se encontram na primeira linha (e vice-versa).

Para cada rede de tamanho diferente considerada nas simulações, tomamos diferentes intervalos de tempo (passos de Monte Carlo - MCs) para a obtenção do estado estacionário do sistema. Por convenção, cada passo de Monte Carlo (MCs) corresponde à consideração de todos os sítios da rede; assim, para um sistema de L^2 sítios, um MCs equivale a L^2 tentativas de adsorção, onde cada tentativa é realizada em um intervalo de tempo $\Delta t = 1/L^2$. Em nosso caso, trabalhamos com uma lista de sítios vazios, e então, um MCs corresponde à consideração de todos os sítios dessa lista. Por exemplo, para uma lista de x sítios vazios na rede, um MCs corresponde a x tentativas de adsorção realizadas

em intervalos de tempo $1/x$.

Além do tamanho da rede, o tempo necessário para o sistema atingir um estado estacionário (tempo transiente) e o intervalo de tempo em que o sistema encontra-se nele (tempo de medida), também são afetados pelo valor da taxa p de adsorção de moléculas de CO . Conforme podemos observar na figura 1.1, o modelo ZGB caracteriza-se por apresentar três fases bastante distintas: a primeira, ocorrendo para valores $0 < p < p_1$, é a fase em que a rede fica completamente coberta por átomos de O ; na segunda, existente no intervalo $p_1 < p < p_2$, o catalisador torna-se ativo; e finalmente, para $p > p_2$, observamos a fase em que toda a rede é envenenada por moléculas de CO . Desta forma, dependendo do valor de p e de quão afastado o sistema está de uma transição de fases, ele tomará mais ou menos tempo para alcançar o seu estado estacionário e para permanecer nele. Na figura 2.4, onde mostramos a evolução temporal da cobertura da rede para o sistema de $L = 120$, podemos verificar esta dependência, através da nítida mudança no comportamento temporal para os valores de $p < p_1$, $p_1 < p < p_2$ e $p > p_2$.

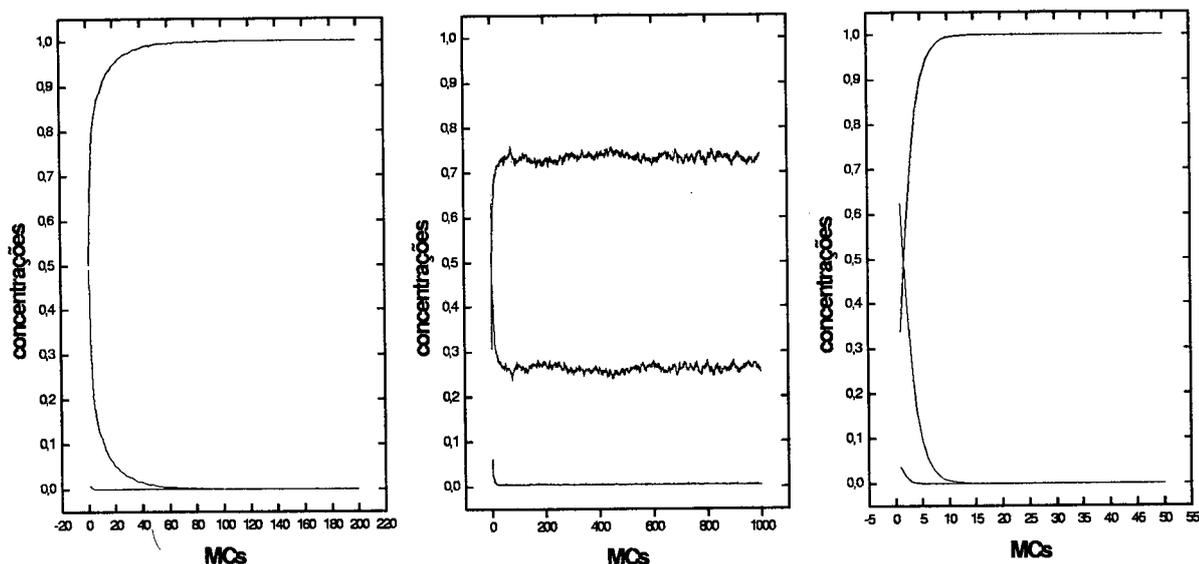


Figura 2.4: Evolução temporal da cobertura da rede com $L = 120$, para $p = 0.20$, $p = 0.45$ e $p = 0.80$, respectivamente. A linha preta representa a densidade de sítios vazios; a verde, a densidade de moléculas de CO ; a vermelha, a densidade de átomos de O .

2.2 Razões entre momentos do parâmetro de ordem

Nas proximidades da transição de fases contínua em p_1 , escolhemos como parâmetro de ordem, a fração de sítios vazios na rede $\langle n_v \rangle$. Os momentos, definidos por $m_k = \langle n_v^k \rangle$, foram considerados até quarta ordem, ou seja, $k = 1, 2, 3, 4$. Também consideramos o cumulante de segunda ordem, definido por $Q_2 = m_2 - m_1^2$.

Para determinar esses momentos, e conseqüentemente o cumulante, precisamos primeiro localizar, com a melhor exatidão possível, o ponto crítico p_1 . Para localizarmos este ponto, lançamos mão de argumentos de escala para sistemas de tamanho finito, tomando o devido cuidado devido à existência de estados absorventes: muitas amostras são envenenadas na região próxima ao ponto crítico, devido ao fato de seu tamanho ser finito¹. Para minimizarmos esses efeitos tomamos então, dentro de um grande número de amostras, apenas os estados estacionários daquelas que sobreviveram, para o cálculo das médias estatísticas de interesse. O tempo de medida, em que os valores para o cálculo das médias são considerados, depende do tamanho linear da rede L e da distância ao ponto crítico p_1 , medida pelo parâmetro $\Delta = p - p_1$. Desta forma, para sistemas com L grande e Δ pequeno, o parâmetro de ordem pode ser descrito pela equação [3, 16]

$$m_1(\Delta, L) \propto L^{-\frac{\beta}{\nu_\perp}} f(\Delta L^{\frac{1}{\nu_\perp}}), \quad (2.1)$$

onde a função de escala $f(x) \propto x^\beta$, para grandes valores de x , ou seja, para sistemas grandes. β é o expoente crítico do parâmetro de ordem e ν_\perp é o expoente crítico associado ao comprimento de correlação espacial. No ponto crítico podemos escrever que

$$m_1(0, L) \propto L^{-\frac{\beta}{\nu_\perp}}. \quad (2.2)$$

Para o cálculo dos momentos, devemos levar em consideração a distribuição de probabilidades $P(n_v, L)$ para a densidade de sítios vazios na rede, exatamente no ponto crítico.

¹De fato, qualquer amostra de tamanho finito, cedo ou tarde, devido às flutuações observadas no parâmetro de ordem, será levada a um estado absorvente. Desta forma, quando falamos de estados estacionários, estamos nos referindo a estados estacionários metaestáveis.

Desta forma, o k -ésimo momento pode ser calculado por

$$m_k = \int_0^1 n_v^k P(n_v, L) dn_v = I_k L^{-\frac{k\beta}{\nu_1}}, \quad (2.3)$$

onde

$$I_k = \int_0^\infty x^k f(x) dx \quad (2.4)$$

é independente de L no limite de L grande [3]. Para grandes valores de L , podemos então considerar razões entre momentos da forma

$$\frac{(m_k)^r}{(m_l)^s} \propto L^{-\frac{\beta}{\nu_1}(kr-ls)}, \quad (2.5)$$

onde percebemos que se $kr = ls$, esta razão é independente de L no ponto crítico. Portanto, esperamos que os gráficos dessas razões (ou combinações delas) em função de p , devem se interceptar em $p = p_1$ ao considerarmos valores grandes de L .

Em particular, neste trabalho, consideramos as seguintes cinco razões no ponto crítico do modelo ZGB: Q_2/m_1^2 , m_4/m_2^2 , m_3/m_1^3 , m_3/m_1m_2 e m_2/m_1^2 . Para todas, esperamos observar um cruzamento no ponto crítico. Esse procedimento, utilizado para a localização do ponto crítico, nos remete ao cumulante de quarta ordem de Binder [29] no ponto crítico do modelo de Ising. Lembramos que, ao contrário do que ocorre nesse modelo, no modelo ZGB, os momentos de ordem ímpar no parâmetro de ordem são importantes, pois a simetria *up-down*, observada no modelo de Ising, não pode ser aqui empregada.

2.3 Resultados

Para uma melhor localização do ponto crítico do modelo ZGB, examinamos o valor estacionário da densidade de sítios vazios m_1 , para redes de diferentes tamanhos. Para a rede com $L = 20$, por exemplo, calculamos médias de 1.5×10^5 amostras independentes, consideradas no intervalo de tempo entre 300 até 500 MCs (onde as amostras

exibem um comportamento quase-estacionário). Por outro lado, para as redes maiores, $L = 120$ por exemplo, tomamos 1.0×10^3 amostras no intervalo de tempo de 1.75×10^4 até 1.80×10^4 .

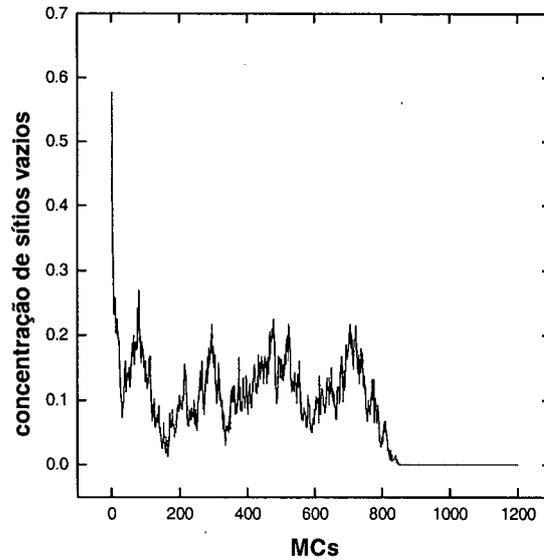


Figura 2.5: *Evolução temporal da densidade de sítios vazios em uma rede com $L = 20$ para $p = 0.387$.*

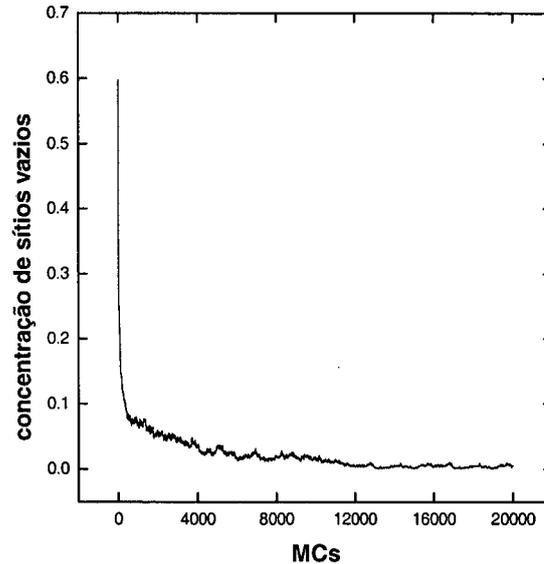


Figura 2.6: *Evolução temporal da densidade de sítios vazios em uma rede com $L = 120$ para $p = 0.387$.*

Esses valores foram tomados levando-se em consideração os diferentes intervalos de tempo

necessários para cada sistema chegar ao estado estacionário. Nas figuras 2.5 e 2.6, em que mostramos o comportamento típico dos sistemas com $L = 20$ e $L = 120$ nos arredores da transição contínua do modelo ZGB, podemos verificar a grande diferença na evolução temporal desses sistemas.

A figura 2.7 mostra um gráfico log-log da densidade m_1 vs L . Desse gráfico, podemos perceber que a melhor curva para a lei de potência representada pela Eq. (2.2), corresponde ao valor crítico $p_1 = 0.3875 \pm 0.0002$. As curvas para $p = 0.3860$ e $p = 0.3890$ claramente distanciam-se do comportamento linear. A partir da curva que melhor satisfaz a relação de potência dada na equação 2.2, verificada em $p_1 = 0.3875$, obtivemos a razão entre os expoentes críticos $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0.804 \pm 0.008$, que está em ótimo acordo com o obtido por Grinstein e colaboradores [35] ($\beta_o = 0.63 \pm 0.03$ e $\nu_{\perp} = 0.85 \pm 0.05$) para a Percolação Dirigida em (2+1) dimensões.

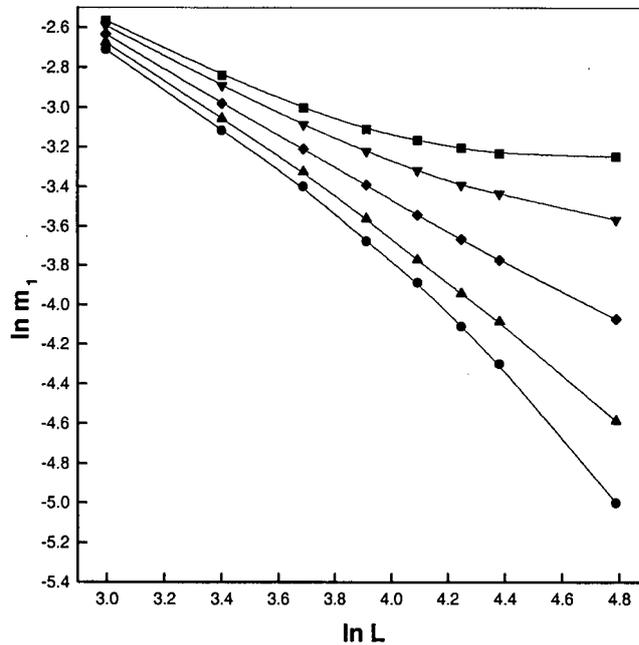


Figura 2.7: Densidade de sítios vazios nos estados estacionários vs tamanho do sistema, para $p = 0.385, 0.386, 0.3875, 0.389$ e 0.390 (de baixo para cima). O ponto crítico é determinado pelo comportamento linear observado.

A figura 2.8 representa o gráfico da razão Q_2/m_1^2 em função de p para as redes

de tamanho $L = 20, 40, \dots, 120$. Neste gráfico, vemos que as diferentes curvas, correspondentes aos diferentes tamanhos de sistema, interceptam-se numa região bem próxima do ponto crítico $p_1 = 0.3875$. Como esperado, o mesmo comportamento pode ser observado para todas as outras quatro razões consideradas, conforme mostramos nas figuras 2.9 e 2.10 para as razões m_3/m_1^3 e m_2/m_1^2 vs p , respectivamente.

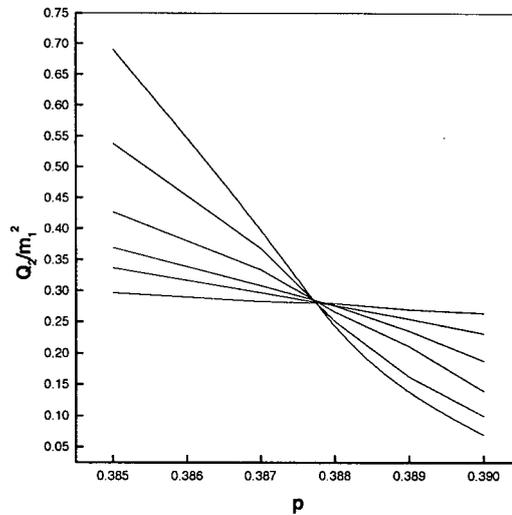


Figura 2.8: Razão Q_2/m_1^2 vs p . Sistemas de tamanho linear $L = 20, 40, 60, 80, 100$ e 120 na seqüência da menor para a maior inclinação. As linhas contínuas são obtidas ligando-se os pontos de simulação.

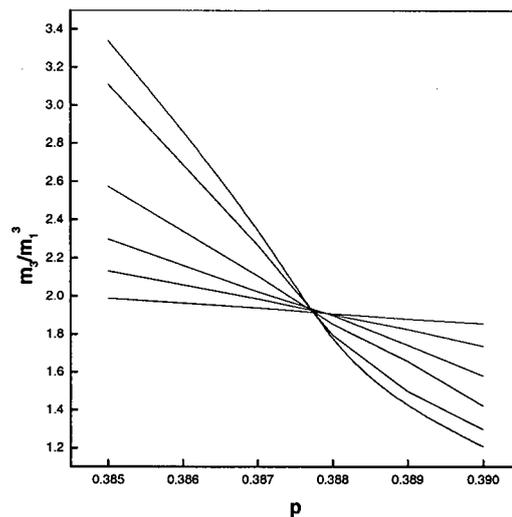


Figura 2.9: Razão m_3/m_1^3 vs p . Sistemas de tamanho linear $L = 20, 40, 60, 80, 100$ e 120 na seqüência da menor para a maior inclinação. As linhas contínuas são obtidas ligando-se os pontos de simulação.

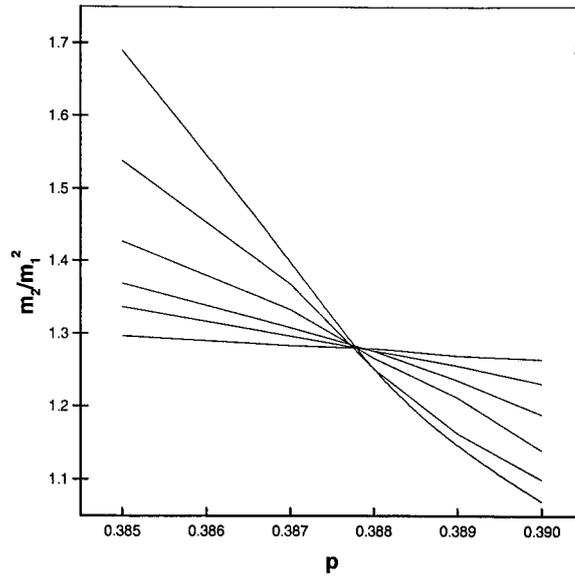


Figura 2.10: Razão m_2/m_1^2 vs p . Sistemas de tamanho linear $L = 20, 40, 60, 80, 100$ e 120 na seqüência da menor para a maior inclinação. As linhas contínuas são obtidas ligando-se os pontos de simulação.

A figura 2.11, resume os resultados encontrados para todas as cinco razões consideradas, calculadas no ponto crítico p_1 , *versus* o tamanho L dos sistemas considerados [34]. Ao fazermos uma extrapolação linear dessas razões para $L \rightarrow \infty$, e tomando apenas os valores calculados para as quatro maiores redes ($L = 90, 100, 110, 120$), obtivemos os seguintes resultados: $Q_2/m_1^2 = 0.33 \pm 0.01$, $m_4/m_2^2 = 1.95 \pm 0.09$, $m_3/m_1^3 = 2.06 \pm 0.03$, $m_3/m_1m_2 = 1.55 \pm 0.02$ e $m_2/m_1^2 = 1.33 \pm 0.01$. Esses valores concordam muito bem com aqueles apresentados nas referências [22] e [23], para os modelos do processo de contato e do processo de contato de pares, respectivamente.

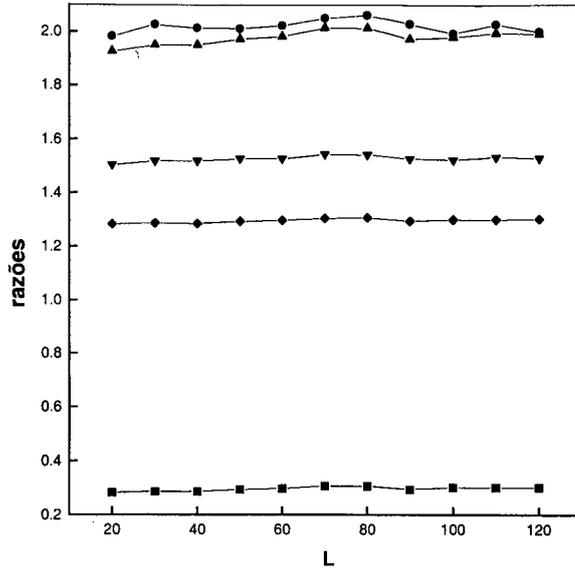


Figura 2.11: Razões de momentos para o modelo ZGB no ponto crítico. Quadrados: Q_2/m_1^2 ; diamantes: m_2/m_1^2 ; triângulos invertidos: m_3/m_1m_2 ; triângulos: m_3/m_1^3 ; círculos: m_4/m_2^2 .

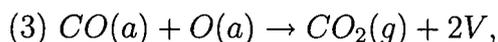
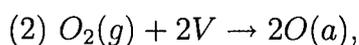
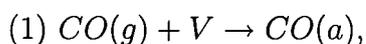
Em resumo, nesta parte do trabalho, investigamos algumas das propriedades críticas do modelo ZGB, conforme podemos apreciar nas figuras anteriores. Desta forma, determinamos o ponto crítico, a razão entre os expoentes críticos estáticos β e ν_\perp e calculamos as razões entre algumas potências do parâmetro de ordem neste ponto. Todos esses resultados, apenas corroboram as hipóteses anteriores de que o modelo ZGB pertence à mesma classe de universalidade da percolação dirigida em (2+1) dimensões.

Capítulo 3

Estudo de reações do tipo

$\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B$ nas redes quadrada e triangular

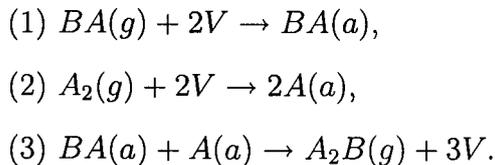
Nesta segunda parte do trabalho, realizamos simulações de Monte Carlo em redes quadradas e triangulares para estudar um modelo que pode ser considerado um variante do modelo ZGB [9]. No modelo ZGB, como sabemos, as moléculas de CO e de O_2 são adsorvidas numa rede quadrada, de acordo com suas pressões parciais na fase gasosa. As moléculas de CO necessitam de apenas um sítio para a sua adsorção na superfície catalítica, enquanto que as moléculas de O_2 necessitam de dois sítios vizinhos vazios para sua adsorção e, dissociam-se instantaneamente. A reação de oxidação de CO ocorre então, sempre que uma molécula de CO é primeira vizinha de um átomo de O . Como vimos, esquematicamente todo o processo pode ser representado pelas seguintes equações:



onde a e g significam partículas adsorvidas e na fase gasosa, respectivamente, e V indica um sítio vazio.

Vamos considerar um modelo derivado do modelo ZGB, onde levamos em conta o tamanho da molécula de CO , de forma que necessitamos sempre de dois sítios, primeiros vizinhos e vazios, para a sua adsorção. Após a adsorção, as moléculas de O_2 , aqui desig-

nadas A_2 , dissociam-se, ocupando um par de sítios, enquanto que as moléculas de CO , designadas BA , permanecem ligadas. A reação ocorre apenas quando um átomo livre de O (A) for primeiro vizinho de um átomo de C (B) da molécula CO (BA). Assim sendo, o processo pode ser esquematizado pelas equações:



Através dessas equações, fica evidente que a diferença entre esse modelo e o ZGB, se dá pelas equações 1 e 3. Também, contrariamente ao modelo ZGB, o parâmetro de ordem deste modelo, não é mais a densidade de sítios vazios, mas sim, a densidade de pares de sítios vazios mais próximos na rede. A existência ou não desses pares é que caracteriza nesse modelo, a existência ou não de um estado ativo, respectivamente.

As simulações mostraram que no caso da rede triangular, observamos um abrupto aumento no número de sítios vazios isolados quando a taxa de deposição de moléculas BA é exatamente $y_{BA} = 2/3$, sendo este particular valor determinado pela estequiometria da reação $\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B$. Entretanto, o estado estacionário encontrado é considerado um estado absorvente, pelo fato do número de pares de sítios vizinhos e vazios ser nulo, e nenhuma nova molécula poder ser adsorvida. Este grande aumento no número de sítios vazios isolados não é observado na rede quadrada, pelo fato de seu número de coordenação ser menor que o da rede triangular. Apenas quando introduzimos processos como a difusão de moléculas BA ou de átomos livres A , ou ainda, a dessorção de moléculas BA , a superfície catalítica torna-se ativa para alguns valores de y_{BA} . Como era esperado, a reatividade na rede triangular é maior do que a observada na rede quadrada.

Na literatura encontramos alguns resultados de simulações de Monte Carlo [18] e aproximações de campo médio [24] para reações do tipo $\frac{1}{2}A_2 + B_2 \rightarrow B_2A$. O esquema de reação considerado, embora diferente do nosso, apresenta resultados com várias características comuns aos resultados de nossas simulações. O modelo considerado por esses autores, assim como o nosso, considera que a adsorção dos dois dímeros reagentes necessita

de dois sítios vazios da rede. Entretanto, consideram que ambos os dímeros dissociam-se completamente após a adsorção. Também levam em conta a formação de espécies intermediárias do tipo AB que passam a ocupar apenas um sítio. Essas moléculas reagem com átomos B vizinhos, formando B_2A , e liberando apenas dois sítios vazios na rede. Com este modelo, esses autores [18, 24] obtiveram um diagrama para as densidades das espécies na rede em função da taxa de adsorção de dímeros B_2 (y_{B_2}) com uma janela reativa de largura nula exatamente no ponto $y_{B_2} = 2/3$. Quando passam a considerar a difusão de átomos B , a janela permanece nesse mesmo ponto. Somente quando consideram a dessorção de B_2 , a janela passa a ocupar a região no intervalo $0.7014 < y_{B_2} < 1$. Conforme veremos adiante o ponto $y_{B_2} = 2/3$, que em nosso caso corresponde a $y_{BA} = 2/3$, também se distingue em nosso modelo, por ser o ponto de mais alta reatividade, ou seja, o ponto onde a rede possui a maior quantidade de pares de sítios vazios. Também, uma janela reativa larga, é reproduzida em nosso modelo quando a dessorção de BA é considerada. Essas características semelhantes decorrem da igualdade estequiométrica das equações que regem os processos considerados.

3.1 Simulações de Monte Carlo

Conforme mencionamos anteriormente, este modelo, por exigir a presença de dois sítios vizinhos e vazios para a adsorção de ambas as moléculas, BA e A_2 , possui algumas características que o diferenciam do modelo ZGB. Na figura 3.1, mostramos um esquema do processo de adsorção da molécula de BA onde, por comparação com a figura 2.1 (modelo ZGB), podemos perceber claramente a diferença entre os dois processos. Podemos também notar nesta figura que, mesmo disposta em dois sítios vizinhos da rede, a molécula BA permanece ligada após a adsorção. O processo de adsorção das moléculas de O_2 (A_2) permanece o mesmo representado na figura 2.2, onde a dissociação da molécula,

depois de depositada, pode ser visualizada.

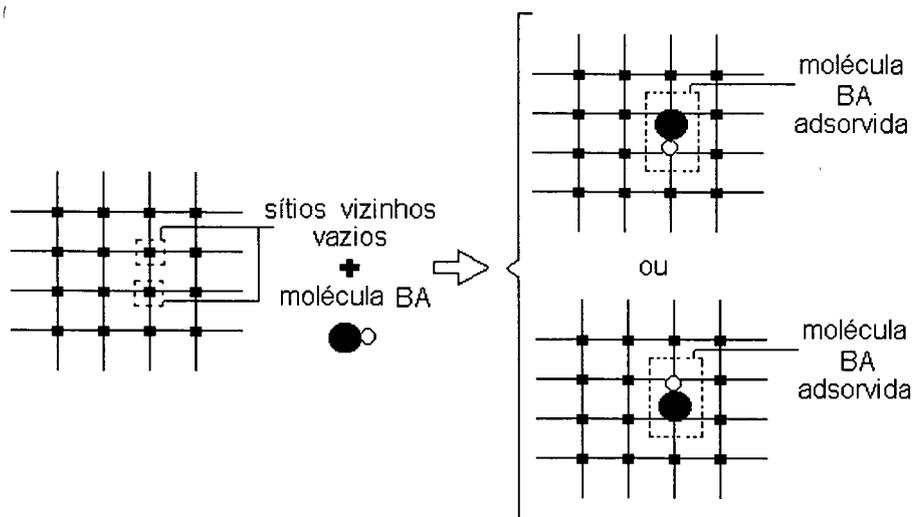


Figura 3.1: *Representação do processo de adsorção da molécula BA.*

Finalmente, podemos observar na figura 3.2 o processo de reação considerado, com a liberação de três sítios vazios. Assim como no modelo ZGB, a tentativa de ocorrência desse processo se dá logo após qualquer tentativa de adsorção bem sucedida, e conforme esquematizado, ele só ocorre quando um átomo *A* livre é primeiro vizinho do átomo *B* da molécula *BA*.

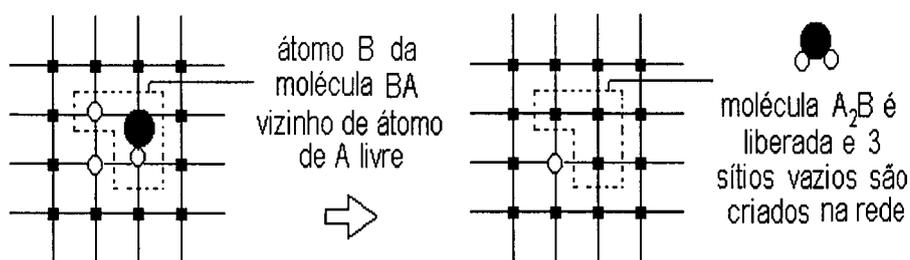


Figura 3.2: *Representação do processo de reação.*

O processo de oxidação descrito anteriormente para o modelo ZGB, apresenta mais canais de reação que o observado no presente modelo para a rede quadrada. No mo-

delo ZGB tínhamos para cada molécula de CO depositada, quatro vizinhos que poderiam formar com esta um par reagente. Neste nosso novo modelo, temos para cada molécula BA depositada apenas três sítios com possibilidade de serem ocupados por átomos A livres, possibilitando a formação de um par $A - BA$ de reagentes. Assim, para reduzir esse efeito, consideramos também, simulações de Monte Carlo realizadas sobre uma rede triangular. A rede triangular, conforme podemos observar na figura 3.3, caracteriza-se por apresentar um número de coordenação igual a seis, ou seja, cada sítio desta rede possui seis sítios primeiros vizinhos.

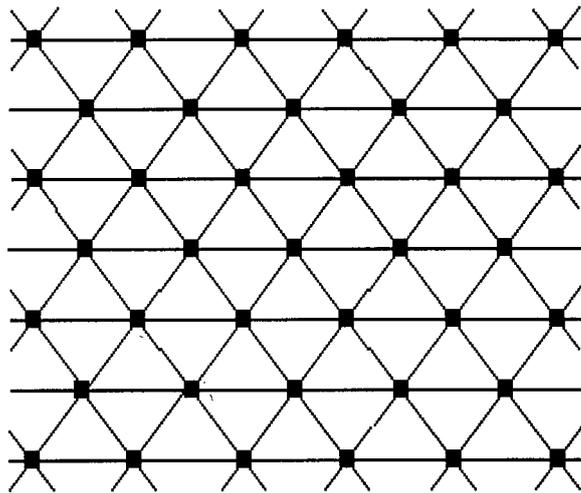


Figura 3.3: *Representação da rede triangular usada como catalisador.*

Considerando os processos de adsorção e reação descritos anteriormente, podemos resumir o modelo de catálise para reações do tipo $\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B$ através do seguinte algoritmo:

- (1) Escolhemos entre tentar adsorver uma molécula de BA com probabilidade y_{BA} , ou uma molécula de A_2 com probabilidade $(1 - y_{BA})$.
- (2) Adsorção:
 - Escolhemos aleatoriamente um par de sítios vazios da rede (mantemos sempre atualizada uma lista contendo esses pares de sítios).

- Depositamos imediatamente a molécula A_2 ou BA , previamente escolhida.

(3) Reação: somente quando precedida por um processo de adsorção bem sucedido.

- Molécula BA adsorvida:
 - * Verificamos os três (ou cinco no caso da rede triangular) sítios vizinhos do átomo B que não foram ocupados pela molécula BA , à procura de um átomo A livre.
 - * Nenhum átomo A livre é encontrado: a molécula BA permanece adsorvida na rede.
 - * Um átomo A livre é encontrado: BA e A reagem imediatamente, liberando três sítios vazios (dois anteriormente ocupados pela molécula BA e um pelo átomo A).
 - * Mais de um átomo A livre encontrado: escolhemos aleatoriamente um dentre eles para reagir com BA . A reação ocorre, liberando três novos sítios vazios.
- Molécula A_2 adsorvida:
 - * Verificamos os três vizinhos de cada átomo A , originários da dissociação da molécula A_2 (cada átomo A recém-depositado já tem como vizinho um outro átomo A criado no mesmo processo de dissociação), à procura de um átomo B pertencente a uma molécula BA .
 - * Nenhum átomo do tipo B é encontrado: os dois átomos A permanecem adsorvidos na rede.
 - * Um átomo B é encontrado: o par BA e A vizinhos reage imediatamente, liberando três sítios vazios na rede. O átomo A que não possui um átomo B vizinho, permanece adsorvido na rede.

- * Um átomo B vizinho de cada átomo A : cada par BA e A vizinhos reage imediatamente, liberando seis sítios vazios na rede (cada par libera três).
- * Mais de um átomo B vizinho de um átomo A : para o átomo A com mais de uma possibilidade de reação, escolhemos aleatoriamente um dos átomos B vizinhos. O átomo A e a molécula BA selecionada reagem imediatamente, liberando três sítios vazios na rede. A vizinhança do outro átomo A é verificada independentemente, podendo ocorrer ou não, uma reação com BA .

Utilizando o procedimento descrito acima, realizamos simulações de Monte Carlo em redes quadradas e triangulares, com dimensões lineares $L = 80$ e $L = 128$. Nas figuras 3.4 e 3.5 exibimos os resultados para as densidades de espécies na rede, obtidos através das simulações para cada valor da taxa de adsorção y_{BA} . Comparando-se as duas figuras, que referem-se às redes quadrada e triangular, respectivamente, percebemos alguns aspectos em comum: ambas têm uma mudança significativa em suas densidades no intervalo $0.6 \leq y_{BA} \leq 0.7$. No caso da rede triangular, a densidade de sítios vazios apresenta um aumento abrupto exatamente no ponto $y_{BA} = 2/3$ (n_v varia desde $n_v \approx 0.10$ até $n_v \approx 0.50$). Apesar desse aumento, não observamos nenhuma região ativa: a densidade de pares de sítios vizinhos vazios é nula para qualquer valor de y_{BA} , o que impossibilita a adsorção de novos reagentes na rede e, conseqüentemente elimina a possibilidade de novas reações.

Nos extremos do diagrama de cobertura da rede, ou seja, para $y_{BA} = 0$ (quando apenas as moléculas A_2 chegam à superfície) e para $y_{BA} = 1$ (quando há somente adsorção de moléculas BA na rede), os resultados das simulações na rede quadrada estão em ótimo acordo com o resultado obtido por Nord [36] para a adsorção aleatória de dímeros em uma rede quadrada. Para $y_{BA} = 0$ e $y_{BA} = 1$ obtivemos respectivamente, $n_A = 0.9070$ e $n_{BA} = 0.9069$, bem próximos de $n = 0.9068$, obtido por Nord, e melhores que os valores obtidos na aproximação de pares ($n = 0.8889$) [25].

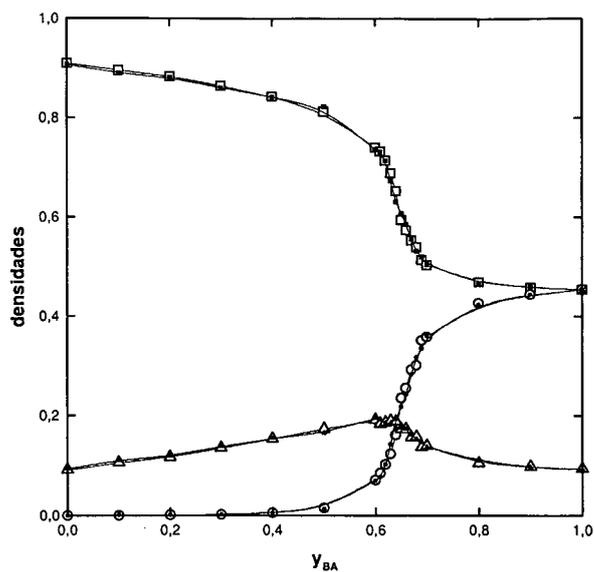


Figura 3.4: Densidades das espécies na rede quadrada em função de y_{BA} . Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_B . Símbolos sólidos representam os resultados das simulações para $L = 128$ e os símbolos abertos representam os resultados para $L = 80$.

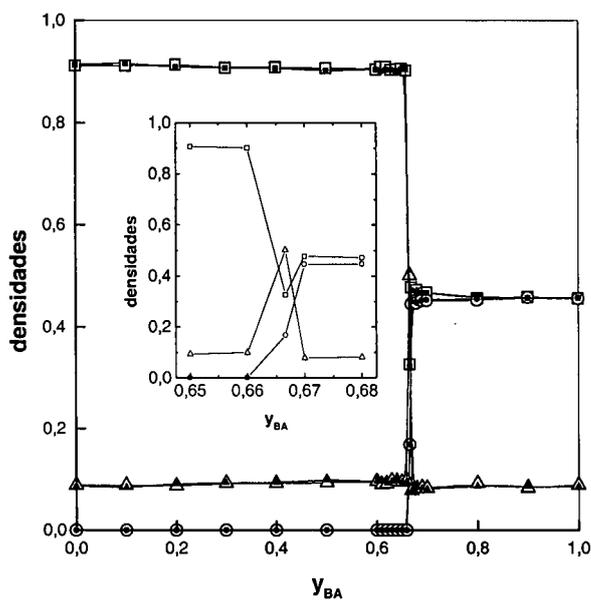


Figura 3.5: Densidades das espécies na rede triangular em função de y_{BA} . Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_B . Símbolos sólidos representam os resultados das simulações para $L = 128$ e os símbolos abertos representam os resultados para $L = 80$. A região em destaque mostra as densidades na vizinhança do ponto $y_{BA} = 2/3$ para a rede com $L = 80$.

Durante as simulações, observamos que os estados absorventes¹ eram rapidamente alcançados após relativamente poucos MCs. Observamos também, que os resultados obtidos para os dois tamanhos de rede considerados são basicamente os mesmos, diferindo apenas no tempo necessário para cada uma alcançar um de seus estados absorventes (o tempo para a rede de $L = 80$ é aproximadamente 70% do tempo necessário para a rede de $L = 128$).

3.2 Difusão ou dessorção nas simulações de Monte Carlo

Até agora não consideramos nenhum outro processo relacionado à catálise heterogênea além da adsorção e reação. Vimos que, somente esses processos, e da forma como foram considerados, não foram capazes de manter o catalisador ativo em nenhuma situação. Desta forma, introduziremos a partir de agora, os processos de difusão e dessorção das espécies já adsorvidas.

A idéia de introduzir o efeito da difusão, decorre do fato que, em princípio, uma maior mobilidade das espécies, aumentaria a probabilidade de reação e provocaria o surgimento de uma janela reativa, não presente no diagrama do modelo. O segundo mecanismo considerado, a dessorção das espécies, que ocorre experimentalmente em substratos mantidos em altas temperaturas, possibilita que sítios vazios isolados façam parte de pares de sítios vazios, promovendo novas adsorções e, por conseqüência, aumentando a probabilidade da ocorrência de novas reações e do surgimento de uma janela ativa.

Nas figuras 3.6 e 3.7, exemplificamos o processo de difusão de moléculas BA nas redes quadrada e triangular, respectivamente. Conforme podemos verificar, essas moléculas podem se movimentar tanto na direção de seu eixo, como perpendicularmente

¹Para cada valor de y_{BA} obtemos um número muito grande de estados absorventes, uma vez que qualquer configuração com número de pares de sítios vizinhos vazios nulo, representa um desses estados.

(de forma oblíqua no caso da rede triangular) a ele. Assumimos que esses movimentos têm a mesma probabilidade de ocorrerem; entretanto, numa tentativa de difusão lateral da molécula necessitamos de dois sítios vizinhos vazios, enquanto que no movimento ao longo de seu eixo, necessitamos de apenas um sítio vazio.

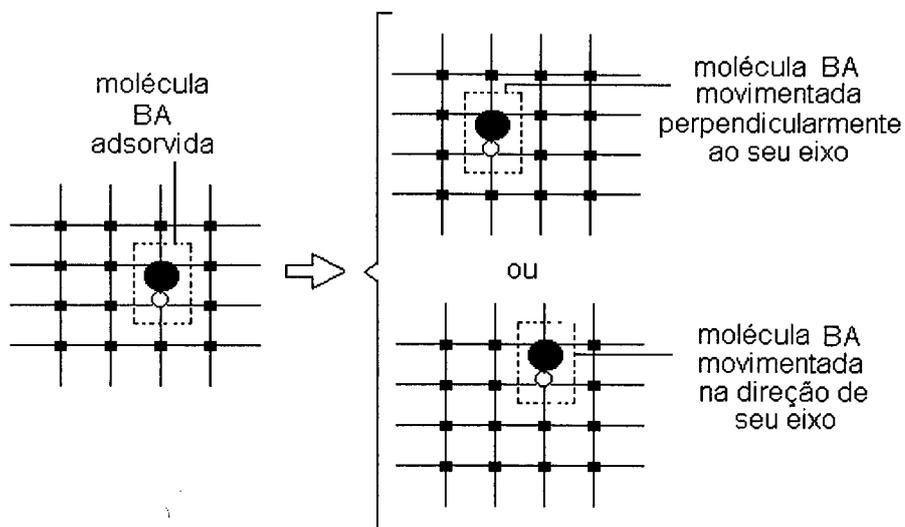


Figura 3.6: Representação do processo de difusão de moléculas BA na rede quadrada.

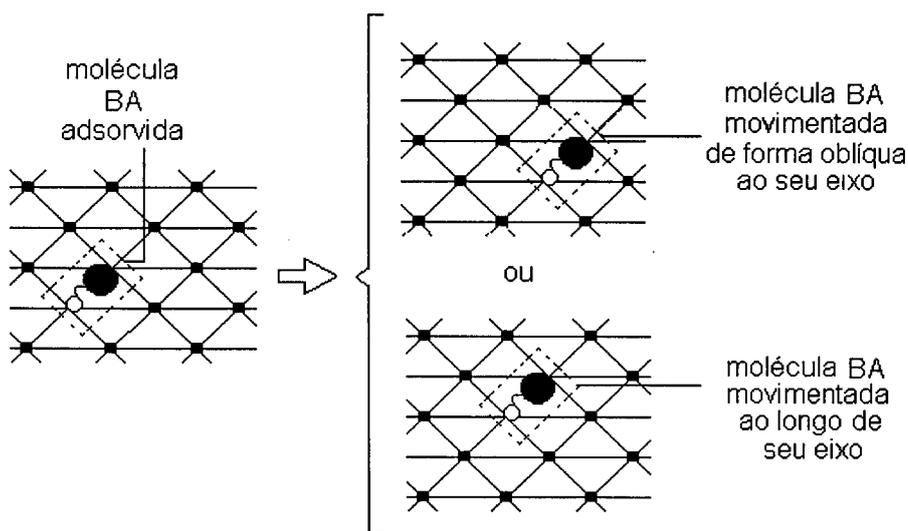


Figura 3.7: Representação do processo de difusão de moléculas BA na rede triangular.

A difusão de um átomo A é mais simples, como podemos observar nas figuras

3.8 e 3.9. Como esta partícula ocupa apenas um sítio, sua difusão necessita somente de um único sítio vizinho vazio. Além disso, assumimos que a difusão ocorre com igual probabilidade em todas as direções.

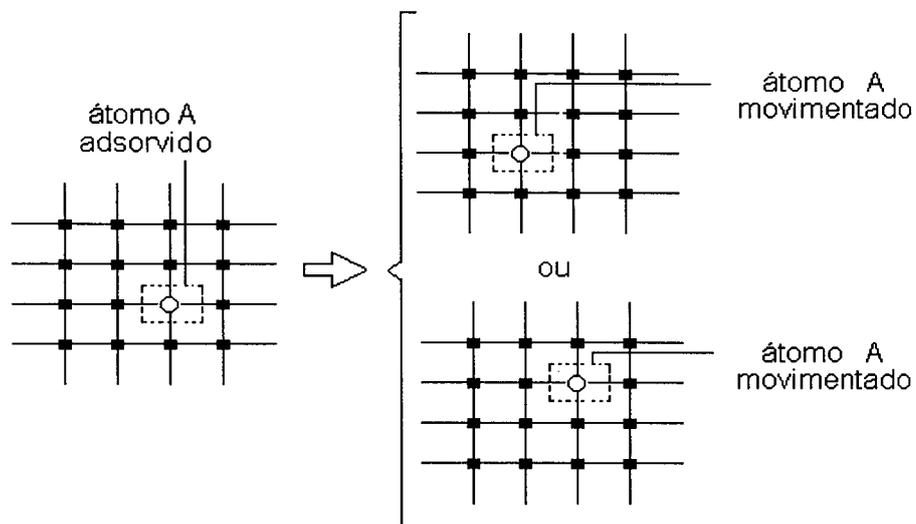


Figura 3.8: Representação do processo de difusão de átomos A na rede quadrada.

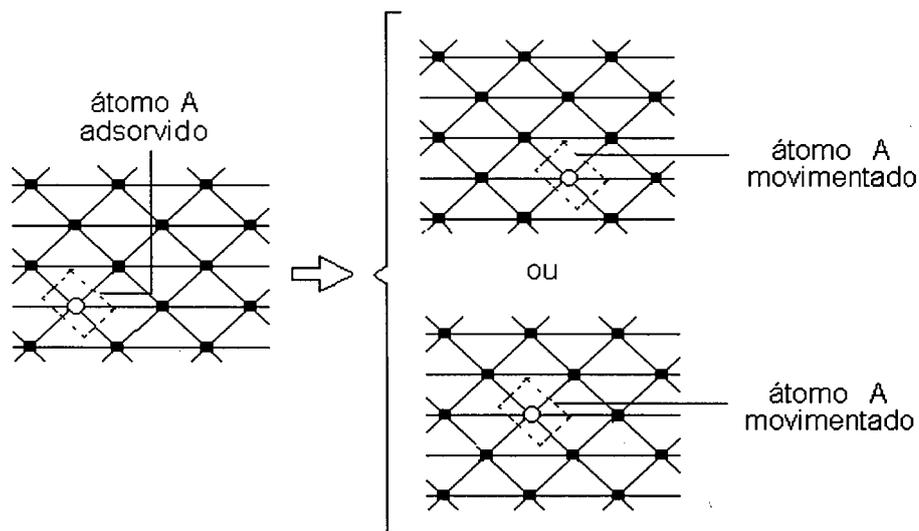


Figura 3.9: Representação do processo de difusão de átomos A na rede triangular.

O processo de dessorção que consideramos refere-se somente à molécula BA.

Como exemplificamos na figura 3.10, neste processo escolhemos aleatoriamente uma molécula BA depositada na rede que é ejetada imediatamente, liberando um par de sítios vazios.

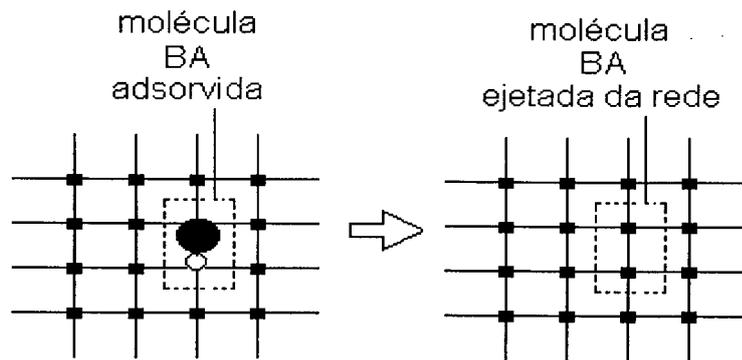


Figura 3.10: Representação do processo de dessorção de uma molécula BA numa rede quadrada.

Com a introdução desses novos processos, necessitamos modificar o algoritmo anterior. Assim, nas simulações em que consideramos qualquer um deles, iniciamos escolhendo o processo a ser realizado, ou seja, antes do passo (1) do algoritmo apresentado anteriormente, escolhemos com uma taxa r , entre realizarmos uma tentativa de difusão/dessorção ou uma tentativa de adsorção. Por exemplo, se $r = 10^{-3}$, para cada tentativa de difusão, realizamos 10^3 tentativas de adsorção de moléculas. Quando o processo escolhido é a adsorção, realizamos todo o procedimento descrito entre os itens (1) e (3) anteriores. Quando sorteamos uma tentativa de difusão/dessorção o procedimento é então modificado. Por exemplo, no caso de difusão da molécula BA temos:

- (1) Sorteamos aleatoriamente uma molécula BA adsorvida na rede.
- (2) Sorteamos uma direção para sua difusão.
- (3) No caso de difusão perpendicular ao eixo da molécula (ou oblíqua no caso da rede triangular), verificamos se seus dois sítios vizinhos estão desocupados. No caso de difusão ao longo do eixo da molécula, verificamos o estado de seu sítio vizinho nesta direção.

- (4) Se o(s) sítio(s) vizinho(s) já estiver(em) ocupado(s), a difusão não ocorre e a molécula permanece no seu estado inicial.
- (5) Se o(s) sítio(s) vizinho(s) estiver(em) desocupado(s), a molécula se difunde na rede, e verificamos sua nova vizinhança à procura de possíveis reações como no ítem (3) do algoritmo anterior.

No caso da difusão de átomos do tipo A temos:

- (1) Sorteamos aleatoriamente um átomo livre A adsorvido na rede.
- (2) Sorteamos uma direção para a sua difusão.
- (3) Se o sítio vizinho disposto na direção escolhida estiver ocupado, a difusão não ocorre e o átomo permanece em sua posição inicial.
- (4) Se o sítio vizinho estiver desocupado, o átomo se difunde para essa nova posição na rede, e sua vizinhança é verificada à procura de possíveis reações, como descrevemos no ítem (3) do algoritmo inicial.

Nas simulações em que permitimos difusão de ambas as espécies BA e A , após a escolha de uma tentativa de difusão no lugar de uma adsorção, escolhemos através de uma taxa relativa de difusão, entre a difusão de uma molécula BA ou a difusão de um átomo A . Após realizada a escolha, seguimos os mesmos procedimentos referentes à difusão das espécies, como descrevemos nos dois últimos algoritmos.

Finalmente, nas simulações com dessorção de moléculas BA , podemos resumir o processo através do seguinte algoritmo:

- (1) Sorteamos aleatoriamente uma molécula BA adsorvida na rede.
- (2) Ejetamos a molécula escolhida da rede, liberando dois sítios vazios.

3.3 Resultados

Agora vamos considerar os resultados obtidos quando consideramos o processo de difusão. A figura 3.11 exibe o diagrama de coberturas obtido, no caso da difusão da espécie A , numa rede quadrada com $r = 10^{-3}$. Para valores tão pequenos de r , observamos uma janela reativa de largura nula e intensidade muito pequena ($n_{vv} \approx 10^{-2}$) exatamente no ponto $y_{BA} = 2/3$. Ao aumentarmos a razão r esta reatividade desaparece e a rede fica completamente envenenada por átomos A para $y_{BA} < 2/3$ e coberta por moléculas BA e por uma fração de sítios vazios isolados ($n_v \approx 0.10$) para $y_{BA} > 2/3$. A rede triangular apresenta um diagrama de coberturas basicamente igual ao mostrado na figura 3.11 para valores pequenos de r . Entretanto, quando r é aumentado suficientemente, a aparência do diagrama torna-se bastante diferente, conforme podemos observar na figura 3.12, para $r = 10^3$. Nas vizinhanças do ponto crítico ($0.65 \leq y_{BA} \leq 0.67$), a rede torna-se abruptamente ativa, sendo sua máxima reatividade, $n_{vv} = 0.80$, obtida no ponto $y_{BA} = 2/3$.

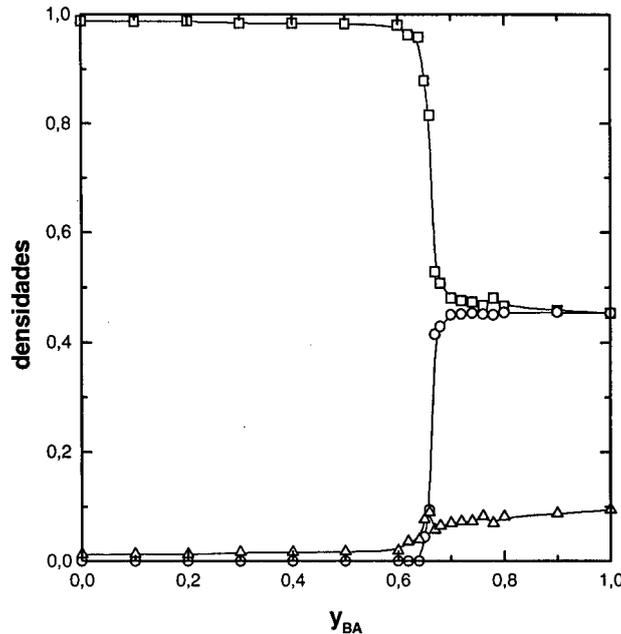


Figura 3.11: Densidades das espécies na rede quadrada ($L = 80$), considerando o processo de difusão de átomos A , em função de y_{BA} , para $r = 10^{-3}$. Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_B .

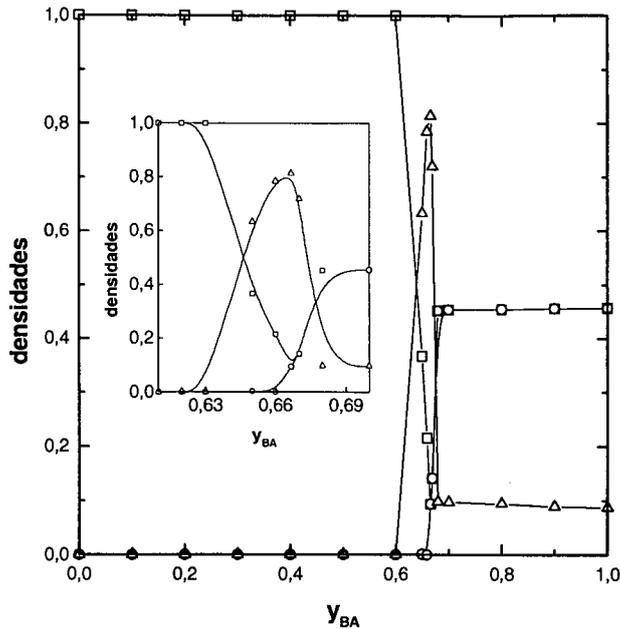


Figura 3.12: Densidades das espécies na rede triangular ($L = 80$), considerando o processo de difusão de átomos A , em função de y_{BA} , para $r = 10^3$. Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_B . No destaque mostramos as densidades na vizinhança do ponto $y_{BA} = 2/3$.

No caso da difusão de moléculas BA na rede quadrada, os resultados obtidos para valores pequenos de r dão um diagrama de coberturas bem semelhante àquele mostrado na fig. 3.4. A diferença básica entre eles é o surgimento de uma janela reativa de largura nula e reatividade muito baixa exatamente em $y_{BA} = 2/3$. Por outro lado, quando r torna-se grande, uma alta reatividade é encontrada, e o diagrama de coberturas torna-se bem similar ao apresentado na fig. 3.12, excetuando-se o fato de que neste caso a reatividade ($n_{vv} = 0.90$) é característica exclusiva do ponto $y_{BA} = 2/3$. A rede triangular apresenta resultados bem semelhantes aos da rede quadrada para valores pequenos de r . Para valores relativamente grandes de r , como podemos observar na figura 3.13 ($r = 10^3$), a largura da janela reativa, comparada àquela da rede quadrada, é ligeiramente aumentada [37], cobrindo agora a faixa $0.65 \leq y_{BA} \leq 0.68$.

No caso da difusão simultânea das espécies A e BA , observamos novamente para pequenos valores de r e para ambas as redes, uma janela reativa de largura nula e de baixa reatividade em $y_{BA} = 2/3$. Para a rede quadrada, estados de alta reatividade do sistema

são observados somente no ponto $y_{BA} = 2/3$, quando r assume grandes valores e a taxa de difusão da espécie BA é muito maior que a taxa de difusão da espécie A (por pelo menos um fator de 10^2). Como esperado, no caso da rede triangular, a rede torna-se bastante reativa nas vizinhanças de $y_{BA} = 2/3$, alcançando seu valor máximo ($n_{vv} \approx 0.90$) neste ponto, para valores grandes de r e para quaisquer taxas relativas de difusão entre BA e átomos A .

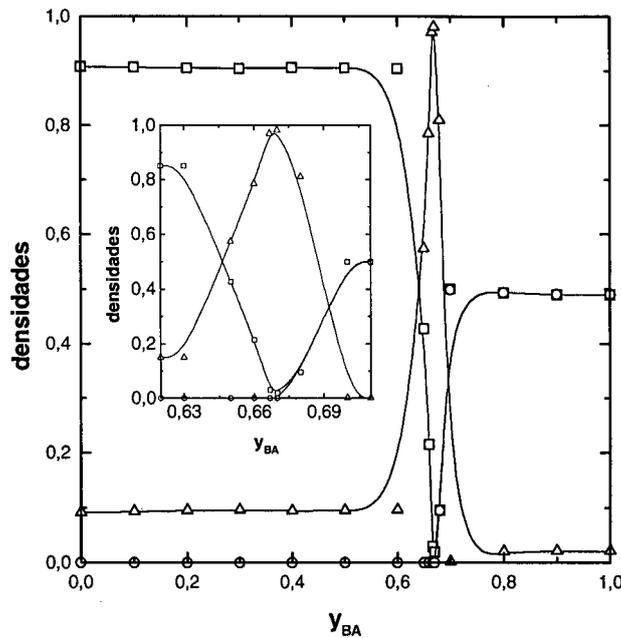


Figura 3.13: Densidades das espécies na rede triangular ($L = 80$), considerando o processo de difusão de moléculas de BA , em função de y_{BA} , para $r = 10^3$. Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_B . O destaque mostra as densidades na vizinhança do ponto $y_{BA} = 2/3$ para a rede de $L = 80$.

Finalmente, apresentamos os resultados encontrados ao considerarmos a dessorção de moléculas do tipo BA . Para pequenos valores da taxa r , que mede a taxa relativa entre os processos de dessorção e adsorção, obtemos um diagrama de coberturas bem parecido com o apresentado na figura 3.4, no caso da rede quadrada, e com o apresentado na figura 3.5 no caso da rede triangular. Entretanto, para esta última rede, para valores de y_{BA} no intervalo $2/3 \leq y_{BA} < 1$, observamos o aparecimento de uma janela ativa de

baixa reatividade. Por outro lado, aumentando-se a taxa r , observamos a existência de uma janela ativa e de alta reatividade, no intervalo $0.73 \leq y_{BA} < 1$ para a rede quadrada e no intervalo $2/3 \leq y_{BA} < 1$ para a rede triangular (veja figura 3.14).

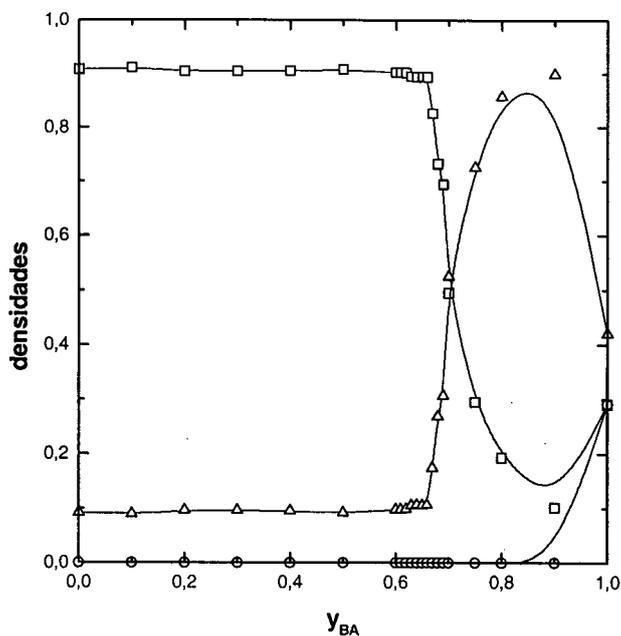


Figura 3.14: Densidades das espécies na rede triangular ($L = 80$), considerando o processo de dessorção de moléculas de BA , como função de y_{BA} , para $r = 10^3$. Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_B .

Capítulo 4

Influência da temperatura do substrato em reações do tipo



Trataremos neste capítulo do estudo da reação $\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B$, levando em consideração a temperatura da superfície catalítica. De fato, ao considerarmos os mecanismos de difusão ou de dessorção no capítulo anterior, já estávamos considerando uma certa dependência do sistema com a temperatura, entretanto essa dependência ocorria de forma implícita. Neste capítulo apresentamos um modelo cuja dependência com a temperatura se dá de forma explícita, e que é introduzida da mesma forma que no algoritmo de Metrópolis [28]. Além dessa dependência explícita com a temperatura, também consideramos nesse modelo que há repulsão entre partículas da mesma espécie, e atração entre partículas de espécies diferentes quando estas ocupam sítios primeiros vizinhos.

Os mecanismos considerados são semelhantes aos do modelo ZGB. Desta forma, a molécula A_2 (O_2) é adsorvida em dois sítios vizinhos e dissocia-se imediatamente; a molécula BA (CO) necessita apenas de um único sítio para a sua adsorção, e a reação ocorre sempre que a molécula de BA for primeira vizinha de um átomo A . Entretanto, devido à interação entre as partículas, incluímos mais alguns detalhes na descrição dos processos que levam à adsorção e reação:

- Os processos de adsorção não dependem somente da existência de sítios vazios. Em

qualquer tentativa de adsorção, calculamos a variação de energia (ΔE) que este processo causa no sistema. Para isso, assumimos que as interações ($A-A$) e ($BA-BA$) são repulsivas, com valor $+\varepsilon$. Por outro lado, assumimos o valor $-\varepsilon$ para a interação ($A-BA$), e desconsideramos qualquer interação entre as espécies adsorvidas e o substrato. Depois de calcularmos ΔE , a adsorção é aceita com probabilidade unitária se $\Delta E \leq 0$ e com probabilidade $e^{-\Delta E/k_B T}$ (onde T é a temperatura do substrato¹) se $\Delta E > 0$.

- Na adsorção da molécula A_2 , selecionamos aleatoriamente um sítio vazio da rede e, ao contrário do modelo ZGB, o outro sítio, primeiro vizinho deste, não é mais escolhido aleatoriamente. A escolha deste segundo sítio do par é feita levando-se em conta a presença de sítios ocupados por A e BA em sua vizinhança. Somente após a escolha, a variação de energia envolvida no processo é computada.
- No processo de reação, ao contrário do modelo ZGB, na hipótese de haver mais de uma possibilidade de reação, não escolhemos de forma aleatória qual o par de reagentes que será empregado. Em nosso modelo, atribuímos maior probabilidade de reação para aqueles pares cuja reação leve a uma maior diminuição na energia do sistema.

Considerando-se então os processos de adsorção e reação descritos acima, os resultados das simulações de Monte Carlo fornecem diagramas de cobertura da rede bastante dependentes da temperatura do substrato. Além disso, observamos que o tipo da transição de fases (quando esta ocorre) passa a depender de ε e da temperatura.

¹ T é medida em unidades de ε/k_B .

4.1 Simulações de Monte Carlo

Conforme discutimos na seção anterior, neste modelo os processos considerados para a reação são basicamente os mesmos esquematizados nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3, referentes ao modelo ZGB. Entretanto, para a ocorrência de qualquer um deles, passamos a levar em conta a variação de energia que este evento causa no sistema.

Para exemplificar, na figura 4.1, mostramos três configurações diferentes para a vizinhança de um dado sítio i . Considerando a tentativa de adsorção de uma molécula BA e tomando-se para as interações o valor $\varepsilon > 0$, obtemos para cada uma das situações abaixo: $\Delta E = +3\varepsilon$ (em (a)), $\Delta E = -\varepsilon$ (em (b)) e $\Delta E = -3\varepsilon$ (em (c)) no caso da ocorrência da adsorção.

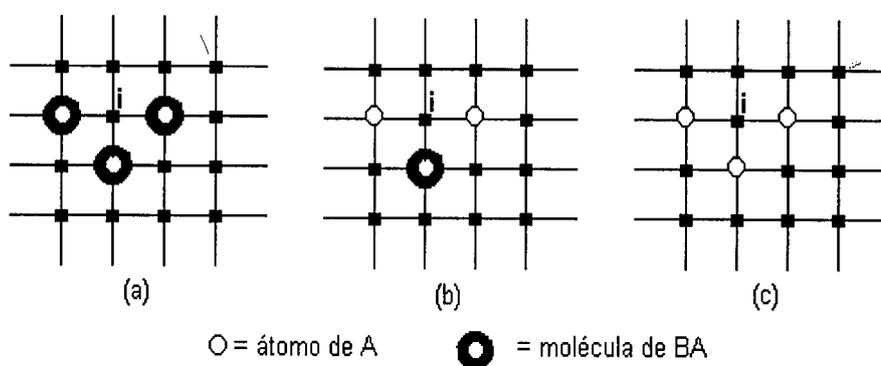


Figura 4.1: Configurações da rede nas vizinhanças de um sítio escolhido para a adsorção de uma molécula BA .

Neste caso, a adsorção de BA ocorrerá nas situações (b) e (c), devido ao fato de que em ambos os casos, o processo leva a uma diminuição na energia do sistema. Por outro lado, a adsorção ocorre com probabilidade $e^{-3/T}$ (T é a temperatura do substrato) para a configuração (a), cujo processo leva a um aumento na energia do sistema.

Como segundo exemplo, exibimos na figura 4.2 cinco configurações distintas para as vizinhanças de um dado sítio i , sorteado como um dos sítios vazios formador do par para

a adsorção da molécula A_2 . Assim, para configurações do tipo (a), inicialmente sorteamos entre a tentativa de adsorção no par $(i - j)$ com probabilidade $4/6 = 2/3$ (pois causa um menor aumento na energia do sistema) ou no par $(i - k)$ com probabilidade $2/6 = 1/3$. Após a escolha do par, a molécula A_2 é adsorvida com probabilidade $e^{-\Delta E/k_B T}$ (pois $\Delta E > 0$), onde ΔE é a variação de energia referente ao par escolhido. Para a configuração (b) temos iguais probabilidades de adsorção nos sítios $(i - j)$ e $(i - k)$. Em qualquer dos casos, a adsorção será efetivada com probabilidade $e^{-2/T}$. Para configurações do tipo (c), (d) e (e) sempre ocorrerá a adsorção da molécula A_2 , devido ao fato de termos, nos três casos, pelo menos uma possibilidade de adsorção que leve a uma diminuição na energia do sistema. Desta forma, na configuração (c), a adsorção ocorre com probabilidade igual a 1 no par $(i - k)$. Na configuração (d), ocorre com probabilidades iguais para os pares $(i - j)$ e $(i - k)$ e finalmente, na configuração (e), a adsorção ocorre com probabilidade $2/6 = 1/3$ no par $(i - j)$ e com probabilidade $4/6 = 2/3$ no par $(i - k)$.

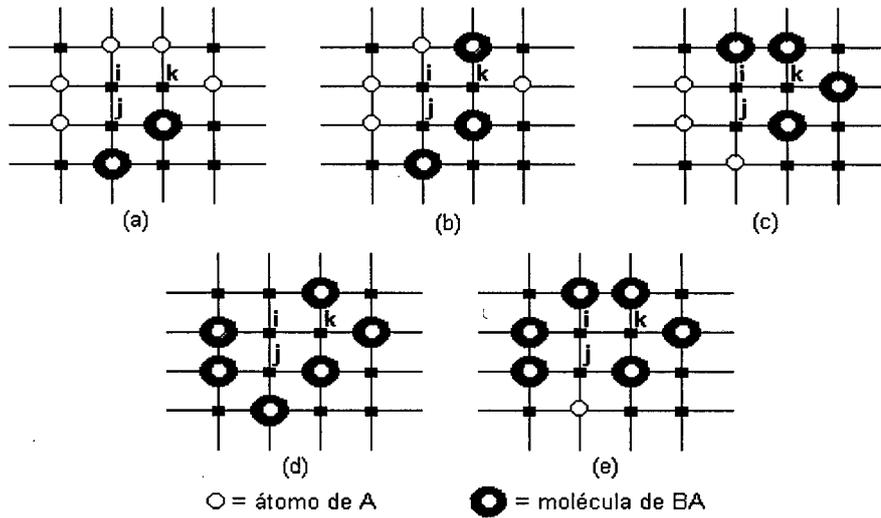


Figura 4.2: Configurações da rede nas vizinhanças de um sítio escolhido para a adsorção de uma molécula A_2 .

Como um último exemplo, mostramos na figura 4.3 duas configurações da rede

com possíveis reações que podem ocorrer logo após a adsorção de um molécula BA no sítio i . Em nosso modelo, damos preferência para a ocorrência de reações que levem a uma maior diminuição na energia do sistema. Desta forma, na configuração do tipo (a) temos uma probabilidade $2/3$ de a reação ocorrer entre as partículas do par de sítios $(i-j)$ e uma probabilidade $1/3$ para a reação ocorrer entre os reagentes dispostos em $(i-k)$. Numa configuração do tipo (b) temos probabilidades iguais para os pares $(i-j)$ e $(i-k)$.

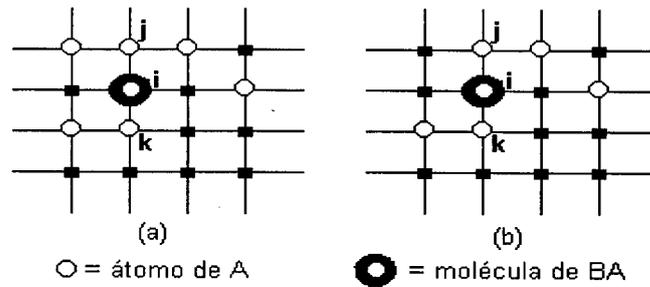


Figura 4.3: *Configurações da rede com possíveis reações.*

Levando-se em conta essas modificações nos processos de adsorção e reação de oxidação, podemos implementar nosso modelo, levando em conta a temperatura do substrato e as energias de interação entre as partículas são consideradas, através do seguinte algoritmo:

- (1) Escolhemos entre adsorver uma molécula de BA com probabilidade y_{BA} ou uma molécula de A_2 com probabilidade $(1 - y_{BA})$.
- (2) Adsorção:
 - Molécula BA é escolhida:
 - * Escolhemos aleatoriamente um sítio vazio da rede (novamente trabalhamos com uma lista de sítios vazios).
 - * Calculamos a variação de energia que a adsorção acarreta no sistema. Se $\Delta E \leq 0$ a molécula é imediatamente adsorvida, se $\Delta E > 0$ a molécula é

adsorvida com probabilidade $e^{-\Delta E/k_B T}$.

- Molécula A_2 é escolhida:
 - * Escolhemos aleatoriamente um sítio vazio da rede.
 - * Verificamos o estado de seus quatro sítios primeiros vizinhos.
 - * Todos os sítios vizinhos daquele sítio escolhido estão ocupados: tentativa de adsorção fracassada.
 - * Um único sítio vizinho vazio: calculamos a variação de energia que a adsorção causa no sistema. Se $\Delta E \leq 0$ a molécula é adsorvida; se $\Delta E > 0$ a molécula é adsorvida com probabilidade $e^{-\Delta E/k_B T}$.
 - * Mais de um sítio vizinho vazio: escolhemos com maior probabilidade, a adsorção no sítio do par que leve à menor variação na energia do sistema. Escolhido o par para a adsorção, calculamos em seguida a variação correspondente de energia que a adsorção neste par causa no sistema. Novamente, se $\Delta E \leq 0$ a molécula é adsorvida, se $\Delta E > 0$ a molécula é adsorvida com probabilidade $e^{-\Delta E/k_B T}$.

(3) Reação: somente quando precedida por um processo de adsorção bem sucedido.

- Molécula BA é adsorvida:
 - * Verificamos os quatro sítios primeiros vizinhos da molécula adsorvida, à procura de um átomo do tipo A .
 - * Nenhum átomo A é encontrado: a molécula BA permanece adsorvida na rede.
 - * Um átomo A é encontrado: BA e A reagem imediatamente, deixando os sítios que anteriormente ocupavam, desocupados.
 - * Mais de um átomo do tipo A é encontrado: calculamos a variação de energia que cada um dos pares de possíveis reagentes determina no sistema se a reação ocorrer. Damos uma maior probabilidade de escolha para o

par cujo abandono da rede leve a uma maior diminuição de energia. Neste caso, BA e o átomo A escolhido reagem imediatamente, liberando dois sítios vazios na rede.

- Molécula A_2 é adsorvida:
 - * Verificamos os três vizinhos de cada átomo A que se originaram da dissociação da molécula A_2 (cada átomo A recém-adsorvido já tem como vizinho um outro átomo A criado no mesmo processo de adsorção, seguida de dissociação), à procura de uma molécula BA .
 - * Nenhuma molécula BA é encontrada: os dois átomos A permanecem adsorvidos na rede.
 - * Uma única molécula BA é encontrada: o par de espécies BA e A vizinhos reage imediatamente, criando um par de sítios vazios. O átomo A que não possui uma molécula BA vizinha, permanece adsorvido na rede.
 - * Uma molécula BA vizinha de cada um dos átomos A : cada um dos pares de BA e A vizinhos reage imediatamente, liberando dois pares de sítios vazios.
 - * Mais de uma molécula BA vizinha de um átomo A : para o átomo A com mais de uma possibilidade de reação, calculamos a variação de energia que cada par de possíveis reagentes determina no sistema após a sua reação. Damos maior probabilidade de escolha para o par cuja saída da rede cause uma maior diminuição de energia. BA e o átomo A escolhido reagem imediatamente, liberando dois sítios vazios na rede. A vizinhança do outro átomo A é investigada independentemente, à procura de moléculas BA .

Utilizando esse algoritmo, realizamos simulações de Monte Carlo em redes de dimensões lineares $L = 64$ e $L = 128$. Todas as simulações (com exceção daquelas realizadas para a verificação de histerese nas regiões de transição de primeira ordem) foram iniciadas com a rede totalmente vazia e utilizamos condições periódicas de contorno.

4.2 Diagramas de cobertura para diferentes temperaturas

Utilizando os procedimentos descritos na seção anterior, pudemos obter o diagrama de coberturas da rede (densidade de partículas *versus* y_{BA}) do modelo em diferentes temperaturas.

Na figura 4.4 podemos observar o diagrama de coberturas obtido para temperaturas muito altas do substrato ($T = 10^4$). Neste caso, a probabilidade $e^{-\Delta E/k_B T} \rightarrow 1$, ou seja, a probabilidade de adsorção das partículas depende apenas da existência ou não de sítios vazios na rede. Podemos perceber a semelhança qualitativa dessa figura, com aquela obtida para o modelo ZGB [9](figura 1.1).

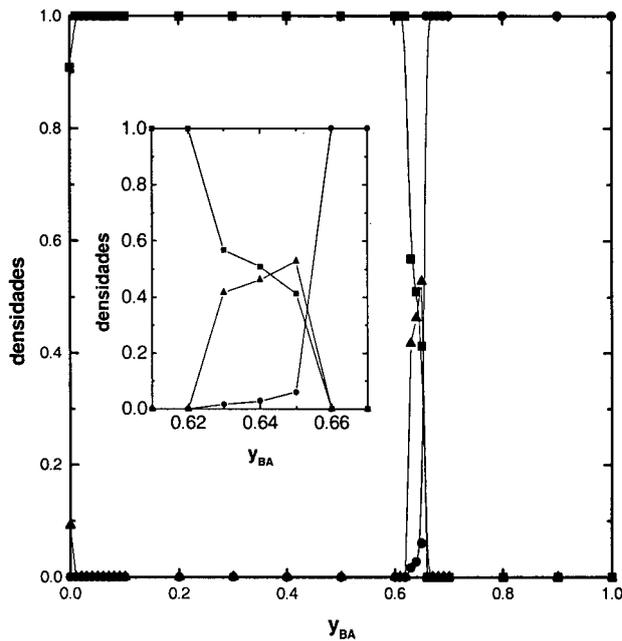


Figura 4.4: Densidades das espécies na rede quadrada com $L = 128$ em função de y_{BA} , para $T = 10^4$. Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_{BA} . No destaque mostramos as densidades nas vizinhanças da transição de fases.

Comparando-se os diagramas, percebemos que $y_1 \approx 0.62 > p_1 \approx 0.39$ (onde y_1 é o ponto crítico referente ao presente modelo e p_1 é aquele referente ao modelo ZGB). Também, $y_2 \approx 0.65 > p_2 \approx 0.52$. As diferenças, em ambos os casos, devem ser atribuídas às distinções nos processos de adsorção de moléculas A_2 nesses modelos. Em nosso modelo, a adsorção de moléculas A_2 é favorecida, uma vez que, desde que haja pelo menos um sítio vazio, primeiro vizinho do sítio sorteado inicialmente para a adsorção da molécula, a adsorção sempre ocorre (no caso de altas temperaturas). No modelo ZGB, entretanto, depois de escolhermos o primeiro sítio vazio para a adsorção de A_2 , o segundo é escolhido de forma aleatória. Desta forma, mesmo existindo sítios vizinhos vazios, podemos selecionar um que já esteja ocupado, impedindo assim a adsorção da molécula A_2 . O favorecimento do processo de adsorção de moléculas A_2 , por um lado facilita o envenenamento da rede por átomos do tipo A (o que aumenta o valor de p_1) e por outro lado, dificulta o envenenamento por moléculas BA (aumento de p_2).

Podemos observar também, na figura 4.4, que quando apenas as moléculas A_2 chegam à superfície, ou seja, quando $y_{BA} = 0$, os resultados das simulações ($n_A = 0.9089$) indicam um valor ligeiramente maior que o obtido por Nord [36] ($n_A = 0.9068$), devido ao fato que mesmo em altas temperaturas a adsorção de A_2 tem maior probabilidade de ocorrer nesse modelo que no modelo ZGB, onde a adsorção de dímeros é aleatória.

Na figura 4.5, mostramos o diagrama de coberturas típico do presente modelo obtido para temperaturas intermediárias (no caso $T = 0.5$). Neste diagrama podemos observar a existência de estados absorventes somente para os valores extremos de y_{BA} , onde somente um tipo de molécula é adsorvida na rede. Neste caso, a utilização das taxas de probabilidade para a adsorção (em que a adsorção de uma espécie num dado sítio cujos vizinhos são em maioria da mesma espécie, torna-se menos provável) e também, o fato do processo reativo não ser mais um processo completamente aleatório (onde uma maior probabilidade de reação se verifica para o par de reagentes cuja vizinhança de cada espécie é composta por mais partículas do seu tipo), dificultam a formação de grupos de sítios da mesma espécie, o que implica na ausência de fases envenenadas.

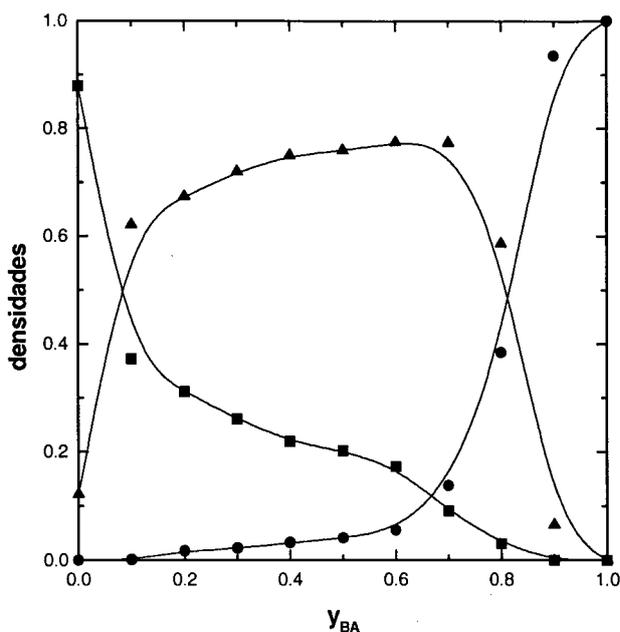


Figura 4.5: Densidades das espécies na rede quadrada com $L = 128$ em função de y_{BA} , para $T = 0.5$. Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_{BA} .

Na fig. 4.6, apresentamos o diagrama de coberturas obtido para temperaturas muito baixas ($T = 10^{-4}$, na figura 4.6). Neste caso temos que $e^{-\Delta E/k_B T} \rightarrow 0$, o que torna explicável o fato de n_A ser muito pequeno em todo o diagrama e nulo para $y_{BA} = 0$. O fato da molécula A_2 necessitar de dois sítios para ser adsorvida, e se dissociar em dois átomos A vizinhos, implica, por si só, num aumento na energia do sistema. De acordo com a definição usada para o processo de adsorção, tentativas de adsorção que levam a $\Delta E > 0$, ocorrem com uma probabilidade $e^{-\Delta E/k_B T}$, ou seja, neste caso, probabilidade quase nula. Assim sendo, quando $y_{BA} = 0$, ou seja, quando não há nenhuma possibilidade de uma molécula BA ser vizinha de um átomo A , a adsorção de uma molécula A_2 não é permitida, e a rede permanece sempre vazia. Somente quando $y_{BA} > 0$, ou seja, quando há a possibilidade de pelo menos um dos átomos A da molécula A_2 ser adsorvido na vizinhança de uma molécula BA , ΔE pode ser nulo ou negativo, e então, a adsorção de A_2 passa a se tornar um evento possível.

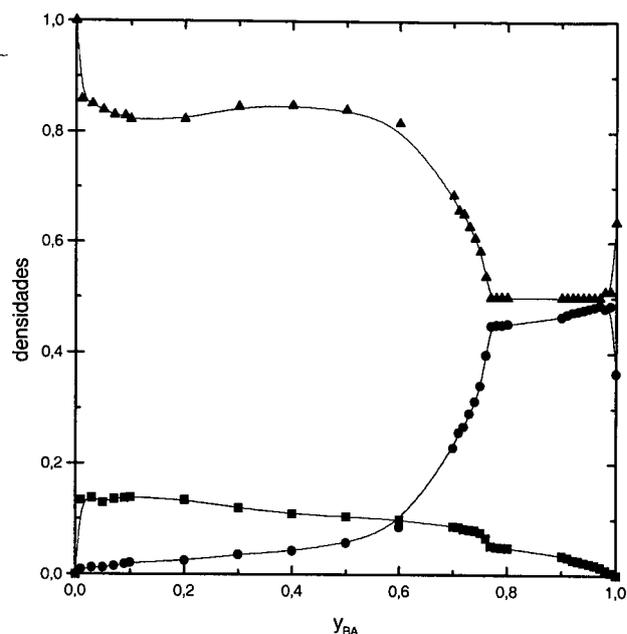


Figura 4.6: Densidades das espécies na rede quadrada com $L = 128$ em função de y_{BA} , para $T = 10^{-4}$. Quadrados: n_A ; triângulos: n_v ; círculos: n_{BA} .

Na figura 4.6, podemos também verificar que a densidade de sítios vazios é bastante grande para qualquer valor de y_{BA} , e permanece fixa em $n_v = 0.5$ numa faixa desses valores. A baixa probabilidade de adsorção de moléculas em sítios cuja vizinhança seja da mesma espécie que a sua, faz com que as moléculas BA sejam adsorvidas em regiões de alta concentração de sítios vazios. Então, nesse limite de baixas temperaturas, observamos a formação de sub-redes na superfície catalítica num pequeno intervalo de valores de y_{BA} . Esse tipo de configuração, que aparece para $0.767 < y_{BA} < 1$, origina um tipo especial de distribuição de partículas na rede, de tal forma que cada partícula adsorvida tem todos os seus primeiros vizinhos desocupados, e cada sítio vazio tem todos os seus vizinhos ocupados. A rede fica exatamente com metade de seus sítios vazios, e a outra metade, ocupada por moléculas BA e átomos A . Apesar da alta densidade de sítios vazios, ao se alcançar uma configuração desse tipo, a rede torna-se inativa, não permitindo mais a adsorção de nenhuma nova molécula.

Na fig. 4.7 mostramos o diagrama de fases no plano T versus y_{BA} , onde podemos

observar as mudanças nas características dos diagramas de densidades para uma ampla faixa de temperaturas.

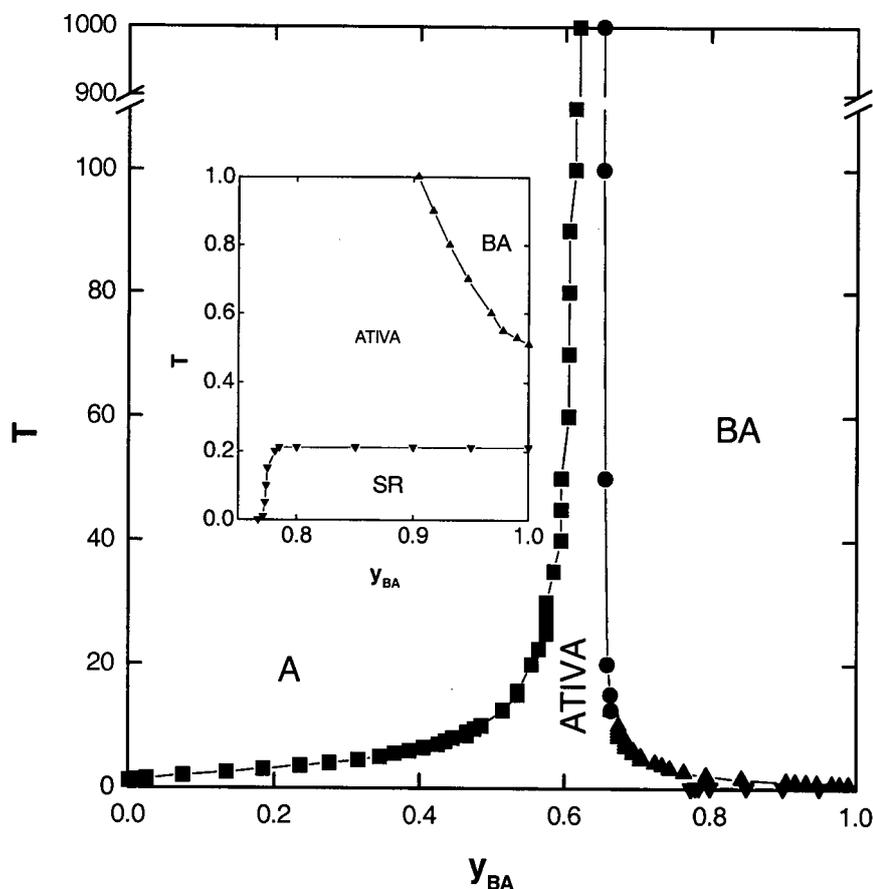


Figura 4.7: Diagrama de fases (T versus y_{BA}) do modelo. As linhas representam transições de fases. Fase mais à esquerda: envenenada por A; fase central: fase reativa; fase mais à direita: envenenada por BA. No destaque, formação de sub-redes.

Neste diagrama podemos observar a existência de quatro regiões bem distintas: numa delas, o catalisador fica totalmente ocupado por átomos do tipo A (região mais à esquerda); em outra, o catalisador apresenta sítios desocupados e se encontra ativo (região central); em uma outra, a rede torna-se totalmente preenchida por moléculas do tipo BA (região mais à direita) e, finalmente, observa-se uma pequena região no diagrama onde a superfície apresenta configurações de sub-redes (pequena região localizada na porção mais

inferior, à direita do diagrama, e com visualização apenas no destaque da figura 4.7).

Ao fixarmos uma temperatura no diagrama de fases da figura 4.7 podemos construir o diagrama de coberturas da rede para essa temperatura. Assim, podemos observar que em altas temperaturas, temos uma região ativa limitada entre $y_{BA} = 0.62$ (fase envenenada por átomos A) e $y_{BA} = 0.65$ (fase envenenada por moléculas BA), como vimos na figura 4.4. À medida que baixamos a temperatura, a janela reativa alarga-se. Apesar de não ser possível a observação no gráfico, a fase em que a rede torna-se coberta por átomos A , ocorre somente para $T > 1.1$, enquanto que a fase em que a rede fica coberta por moléculas de BA ocorre para $T > 0.51$. Assim, se fixarmos $T = 0.9$, por exemplo, obtemos um diagrama de coberturas da rede com apenas duas fases: uma ativa e outra envenenada por moléculas BA . Para $T = 0.5$ a fase com envenenamento por BA também desaparece, e a rede fica ativa para qualquer valor de y_{BA} (com exceção dos extremos, $y_{BA} = 0$ e $y_{BA} = 1$), como verificamos na figura 4.5. Ao considerarmos temperaturas ainda mais baixas, temos que para valores de $T < 0.21$, os diagramas de coberturas passam a exibir, além da fase ativa, a fase em que as espécies estão distribuídas na forma de sub-redes (como exemplo, podemos novamente observar a figura 4.6 em que mostramos o diagrama de coberturas para $T = 10^{-4}$).

4.3 Transições de fases

Na figura 4.7, apresentada na seção anterior, podemos verificar a existência de quatro regiões distintas, que descrevem a concentração de partículas no catalisador em função da pressão parcial dos gases do reservatório em que está contido, e de sua temperatura. Além das regiões que representam estados absorventes e ativos do modelo, é de nosso interesse investigar também a interface entre duas regiões distintas. O estudo dessas interfaces, que representam transições de fases, é o tema central desta seção.

No diagrama da figura 4.7 podemos observar três transições de fases para o modelo: uma, entre a fase envenenada por átomos do tipo A e a fase ativa na rede (linha representada por símbolos quadrados); outra, separando a fase ativa da fase absorvente, coberta por BA (linha com círculos e triângulos) e uma última, separando a fase ativa da fase com sub-redes (linha com triângulos invertidos). Para o estudo dessas transições, escolhemos sobre cada uma dessas linhas vários pontos com diferentes temperaturas, e analisamos as suas respectivas vizinhanças.

A primeira transição estudada, foi aquela entre a fase absorvente por átomos A e a fase ativa do catalisador. No modelo ZGB, como vimos no capítulo 2, esta transição é contínua e está na mesma classe de universalidade que o modelo da Percolação Dirigida (DP). Para investigarmos a natureza dessa transição no presente modelo, escolhemos alguns valores para a temperatura do substrato e variamos a taxa de adsorção de moléculas, y_{BA} , em torno do ponto de transição. Uma análise preliminar, verificada para todas as temperaturas consideradas, mostra que o parâmetro de ordem (densidade de sítios vazios, n_v) varia continuamente através da transição de fase.

Para uma melhor localização do ponto crítico, assim com já fizemos para o modelo ZGB, examinamos o valor estacionário do parâmetro de ordem (n_v) para diferentes tamanhos de rede. Com os valores da densidade n_v , podemos fazer um gráfico log-log de n_v vs L que nos fornece, através da melhor reta representativa da lei de potência dada na equação (2.2), o ponto crítico da transição. Nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostramos como exemplo, os gráficos obtidos para as temperaturas² $T = 1.281$, $T = 15.7$ e $T = 2000$. Para as retas referentes aos pontos críticos, obtivemos as razões entre os expoentes críticos $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0.81 \pm 0.01$, $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0.78 \pm 0.01$ e $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0.80 \pm 0.01$, respectivamente para $T = 1.281$, $T = 15.7$ e $T = 2000$, estando essas razões em ótimo acordo com as obtidas para a classe

²Pode parecer estranho a escolha de valores tão diferentes, como 1.281 e 15.7, para as temperaturas. O fato é que iniciamos a análise da transição, fixando y_{BA} e variando T . Esta forma de análise, entretanto, tornou-se bastante complicada nos casos de temperaturas elevadas. Por outro lado, já havíamos calculado a temperatura crítica para dois valores de y_{BA} (y_{BA_1} e y_{BA_2}), com os quais obtivemos $T_{c_1} = 1.281$ e $T_{c_2} = 15.7$. Fixamos então, a temperatura nesses valores e variamos y_{BA} , de forma que reobtivemos os valores y_{BA_1} e y_{BA_2} para os pontos críticos. A partir daí, passamos a analisar as transições dessa forma, fixando T e variando y_{BA} .

de universalidade da Percolação Dirigida [35].

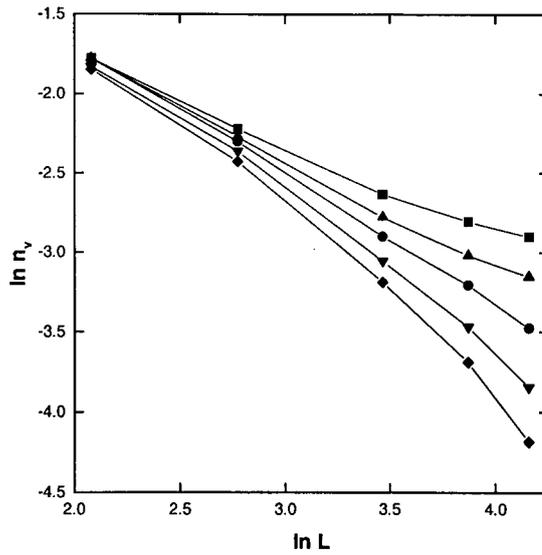


Figura 4.8: Densidade estacionária de sítios vazios versus o tamanho do sistema para $T = 1.281$, e para $y_{BA} = 0.0110, 0.0115, 0.0120, 0.0125$ e 0.0130 (de baixo para cima). O ponto crítico da transição é determinado pela melhor reta.

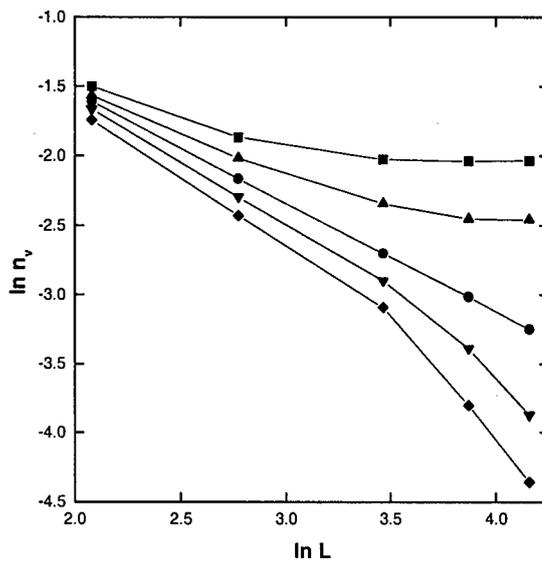


Figura 4.9: Densidade estacionária de sítios vazios versus o tamanho do sistema para $T = 15.7$, e para $y_{BA} = 0.525, 0.530, 0.535, 0.540$ e 0.545 (de baixo para cima). O ponto crítico da transição é determinado pela melhor reta.

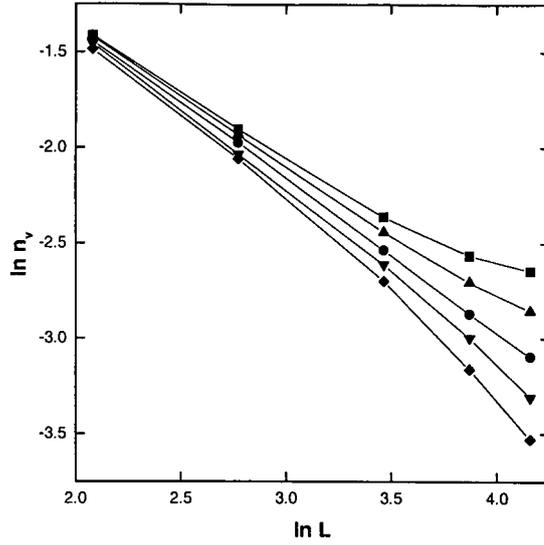


Figura 4.10: Densidade estacionária de sítios vazios versus o tamanho do sistema para $T = 2000$, e para $y_{BA} = 0.618, 0.619, 0.620, 0.621$ e 0.622 (de baixo para cima). O ponto crítico da transição é determinado pela melhor reta.

Vamos considerar novamente a relação de escala representada pela equação (2.1), onde substituímos $m_1 = n_v$:

$$n_v(\Delta, L) \propto L^{-\frac{\beta}{\nu_{\perp}}} f(\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}). \quad (4.1)$$

Podemos reescrever esta equação de outra forma:

$$n_v(\Delta, L) L^{\frac{\beta}{\nu_{\perp}}} \propto f(\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}), \quad (4.2)$$

e lembrando que $f(x) \propto x^{\beta}$ para valores grandes de x , temos

$$n_v(\Delta, L) L^{\frac{\beta}{\nu_{\perp}}} \propto (\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}})^{\beta}. \quad (4.3)$$

Desta forma, podemos obter os expoentes críticos β e ν_{\perp} através do colapso dos dados num gráfico log-log de $n_v L^{\frac{\beta}{\nu_{\perp}}}$ vs $\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}$ (onde $\Delta = y_{BA} - y_c$). Na figura 4.11

mostramos, a título de ilustração, o colapso dos dados para $T = 15.7$. O melhor colapso dos dados foi conseguido variando-se os valores de β e ν_{\perp} em torno dos valores médios mostrados na tabela abaixo. Nessa tabela, fica evidente a concordância dos valores dos expoentes críticos que obtivemos, com os valores previstos para o modelo da DP. Com base nesses resultados podemos portanto, afirmar que, assim como o modelo ZGB, a transição de fases entre a fase envenenada por átomos A e a fase ativa é contínua, pertencente à mesma classe de universalidade da percolação dirigida em duas dimensões.

	$T = 1.281$	$T = 15.7$	$T = 2000$	modelo DP[35]
β	0.60	0.57	0.58	0.584
ν_{\perp}	0.74	0.73	0.73	0.734
$\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$	0.81	0.78	0.80	0.796

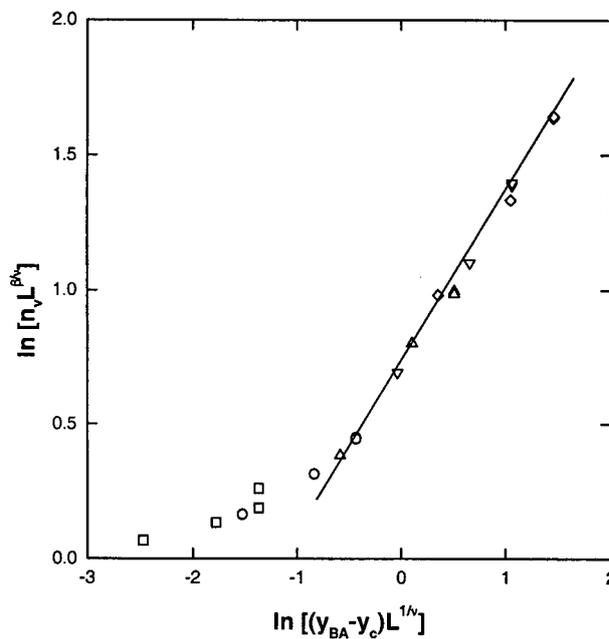


Figura 4.11: Colapso dos dados nas vizinhanças de $y_c = 0.535$ para a temperatura $T = 15.7$. Redes de dimensões lineares: $L = 8$ (quadrados), $L = 16$ (círculos), $L = 32$ (triângulos), $L = 48$ (triângulos invertidos) e $L = 64$ (diamantes). A inclinação da reta indicada fornece diretamente o valor de β .

Também, a exemplo do que já apresentamos no capítulo 2, novamente calculamos as razões entre os momentos do parâmetro de ordem nesta transição. Como anteriormente, definimos os momentos através de

$$m_k = \langle n_v^k \rangle, \quad (4.4)$$

e o cumulante de segunda ordem por

$$Q_2 = m_2 - m_1^2. \quad (4.5)$$

E assim, como no caso do modelo ZGB, formamos as razões Q_2/m_1^2 , m_4/m_2^2 , m_3/m_1^3 , m_3/m_1m_2 e m_2/m_1^2 para redes desde $L = 8$ até $L = 128$. Mostramos os resultados obtidos para os momentos e de suas razões apenas para a temperatura $T = 1.281$, embora os resultados obtidos sejam semelhantes para as demais temperaturas. Assim, nas figuras 4.12 e 4.13 apresentamos os gráficos das razões m_4/m_2^2 vs y_{BA} e m_3/m_1m_2 vs y_{BA} , respectivamente. Nesses gráficos, observamos claramente que as diferentes curvas, correspondentes aos diferentes tamanhos de rede se interceptam aproximadamente num mesmo valor de $y_{BA} = y_c$. Este mesmo comportamento também foi observado para todas as cinco razões estudadas. Na figura 4.14 apresentamos os resultados encontrados para todas as razões no ponto crítico, e cuja extrapolação linear para $L \rightarrow \infty$ resultaram em: $Q_2/m_1^2 = 0.328$, $m_4/m_2^2 = 1.972$, $m_3/m_1^3 = 1.998$, $m_3/m_1m_2 = 1.554$ e $m_2/m_1^2 = 1.333$. Novamente, vemos que os valores obtidos para essas razões concordam com os correspondentes obtidos para o modelo ZGB [34] e para os modelos de contato [22, 23]. Esses resultados indicam uma vez mais, que o presente modelo está na mesma classe de universalidade que a DP.

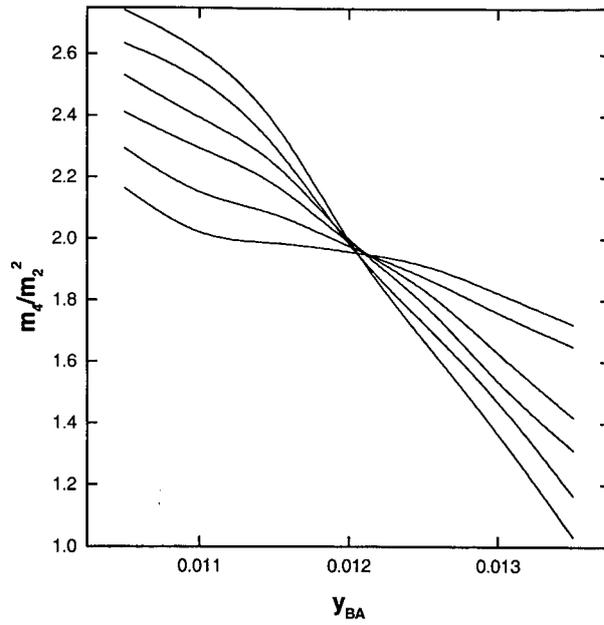


Figura 4.12: Razão m_4/m_2 versus y_{BA} para a temperatura $T = 1.281$. $L = 8, 16, 32, 48, 64$ e 128 na seqüência da menor para a maior inclinação.

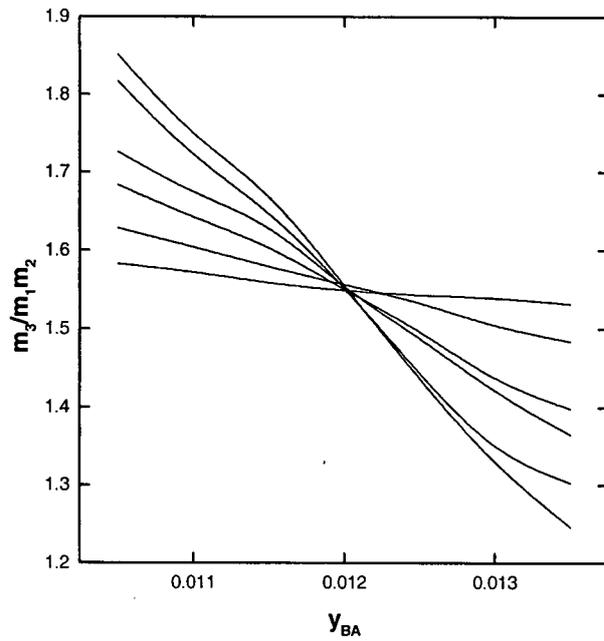


Figura 4.13: Razão m_3/m_1m_2 versus y_{BA} para a temperatura $T = 1.281$. $L = 8, 16, 32, 48, 64$ e 128 na seqüência da menor para a maior inclinação.

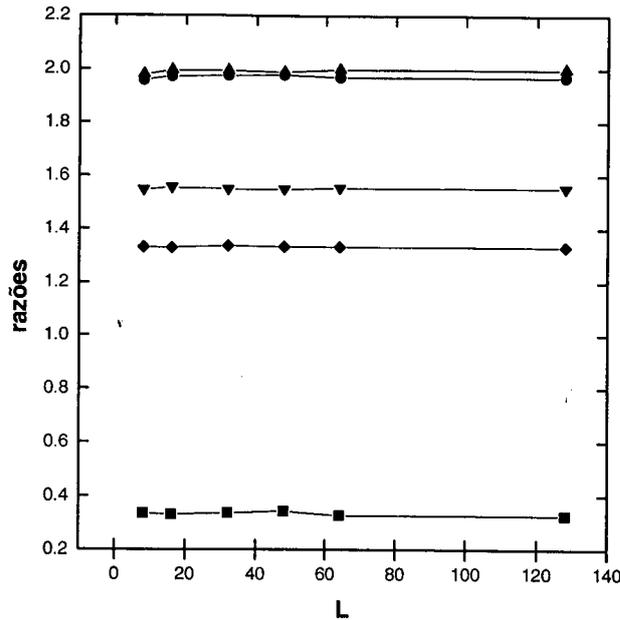


Figura 4.14: Razões dos momentos no ponto crítico para $T = 1.281$. Quadrados: Q_2/m_1^2 ; diamantes: m_2/m_1^2 ; triângulos invertidos: m_3/m_1m_2 ; triângulos: m_3/m_1^3 ; círculos: m_4/m_2^2 .

A outra transição de fases estudada, foi aquela existente entre a fase ativa e a fase envenenada por moléculas BA . Esta transição no modelo ZGB caracteriza-se por ser de primeira ordem, com uma mudança descontínua na concentração dos reagentes sobre a rede. Para investigarmos a natureza desta transição no presente modelo, novamente consideramos diferentes valores de temperatura, e observamos a ocorrência da correspondente transição de fases. Inicialmente, selecionamos alguns valores típicos de temperatura em nossa análise, por exemplo $T = 1.5$, $T = 7.5$, $T = 50$ e $T = 1000$. Notamos que em altas temperaturas ($T = 50$ e $T = 1000$) a transição se mostra descontínua, e é contínua em baixas temperaturas ($T = 1.5$ e $T = 7.5$). Ao detalharmos melhor a natureza da transição na faixa de temperaturas entre $T = 7.5$ e $T = 50$, verificamos que o seu comportamento é típico de uma transição contínua para $T \leq 12.9$ e, a partir desse valor, torna-se de primeira ordem. A mudança nas características da transição reflete o fato de quanto os estados estacionários do sistema são dependentes da temperatura. Assim, para altas temperaturas, onde o modelo torna-se muito parecido com o modelo ZGB, a transição é

de primeira ordem, e em baixas temperaturas, onde o envenenamento da rede por um tipo de partícula é dificultado, a transição se dá de forma contínua. Esse comportamento já tinha sido observado qualitativamente por Satulovsky e Albano [27]. Esses autores, que já haviam considerado um modelo com o mesmo tipo de interações entre reagentes e o mesmo tipo de dependência explícita com a temperatura do substrato, obtiveram um diagrama de fases, que embora grosseiro, apresenta boa concordância qualitativa com o apresentado na figura 4.7 e afirmaram que a transição entre a fase ativa e a fase envenenada por BA seria descontínua, como no modelo ZGB, no limite quando $T \rightarrow \infty$.

A transição de primeira ordem pode ser caracterizada pela presença do fenômeno de histerese [38, 39, 40], que pode ser verificado nesses tipos de simulações ao tomarmos condições iniciais diferentes. Assim, nas figuras 4.15 e 4.16 mostramos os gráficos de histerese obtidos para as temperaturas $T = 13$ e $T = 1000$ respectivamente.

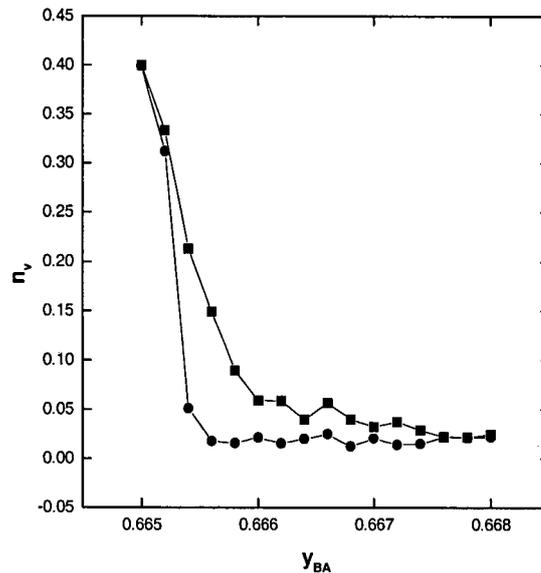


Figura 4.15: Curva de histerese observada na transição para a temperatura $T = 13$. Resultados obtidos com a rede inicialmente desocupada (quadrados) e com a rede ocupada por 90% de seus sítios por moléculas do tipo BA (círculos).

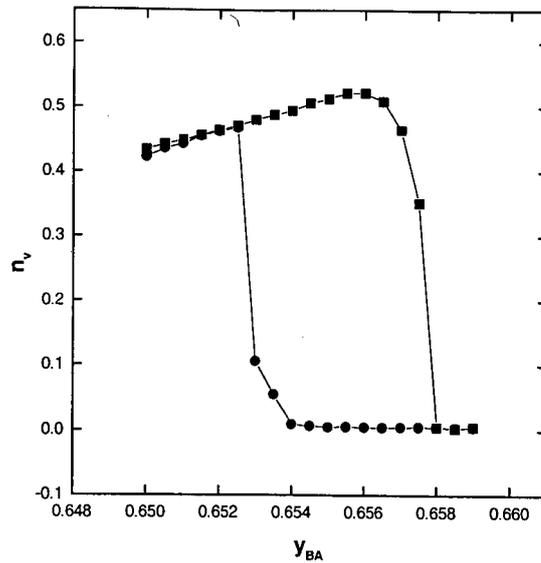


Figura 4.16: Curva de histerese observada na transição para a temperatura $T = 1000$. Resultados obtidos com a rede inicialmente desocupada (quadrados) e com a rede ocupada por 90% de seus sítios por moléculas do tipo BA (círculos).

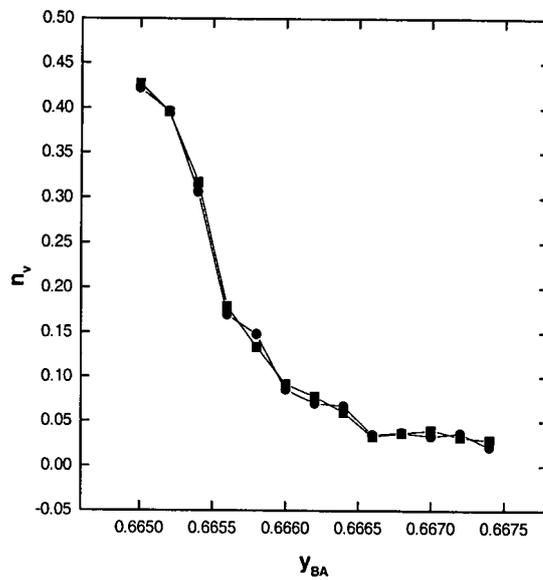


Figura 4.17: Curvas para a densidade de sítios vazios obtidas com a rede inicialmente desocupada (quadrados), e com a rede ocupada por 90% de seus sítios por moléculas BA (círculos) na temperatura $T = 12.9$. Histerese não é observada.

Verificamos a diferença entre os estados estacionários obtidos para a densidade de sítios vazios, ao iniciarmos as simulações com a rede totalmente vazia e com a rede ocupada por 90% de moléculas BA. A figura 4.17 mostra o mesmo gráfico obtido para $T = 12.9$, em

que o fenômeno de histerese não mais se manifesta por estarmos numa região de temperaturas onde a transição é contínua. O comportamento do sistema na região de transições contínuas entre a fase ativa e a fase envenenada por BA , foi analisado da mesma forma que na transição entre a fase absorvente por átomos A e a fase ativa do catalisador, ou seja, determinando os correspondentes expoentes críticos. Vamos exemplificar os resultados para as temperaturas $T = 1.5$ e $T = 7.5$. Para a localização do ponto crítico da transição nessas temperaturas, novamente construímos gráficos log-log da concentração de sítios vazios, n_v , em função do tamanho da rede L . Nas figuras 4.18 e 4.19 podemos observar esses gráficos para as temperaturas consideradas, e verificar que as retas que melhor representam a lei de potência dada pela equação (2.2) são consistentes com $y_c = 0.8434$ e $y_c = 0.683$, sendo estes os pontos críticos da transição em $T = 1.5$ e $T = 7.5$, respectivamente. Esses gráficos também nos possibilitam encontrar a razão entre os expoentes críticos $\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$ através da inclinação das retas obtidas no ponto crítico, resultando em $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0.79 \pm 0.01$ para $T = 1.5$ e $\frac{\beta}{\nu_{\perp}} = 0.80 \pm 0.01$ para $T = 7.5$.

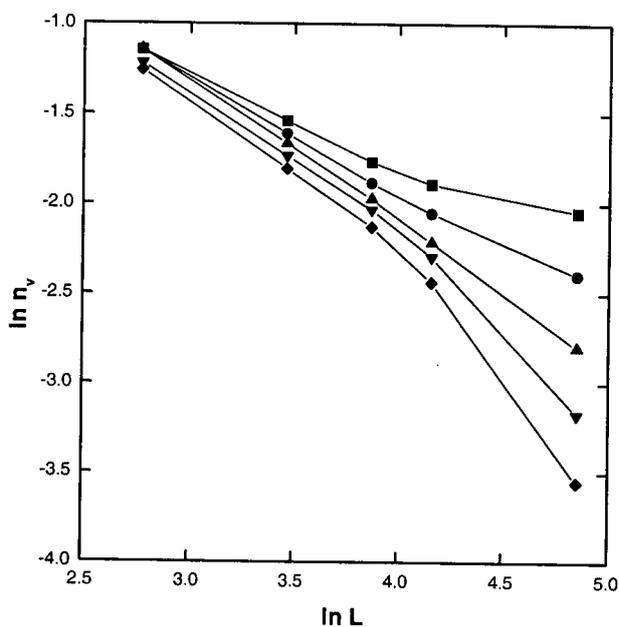


Figura 4.18: Densidade estacionária de sítios vazios versus tamanho do sistema, $T = 1.5$ e para $y_{BA} = 0.8426, 0.8430, 0.8434, 0.8438$ e 0.8442 (de cima para baixo). O ponto crítico da transição é determinado pela melhor reta.

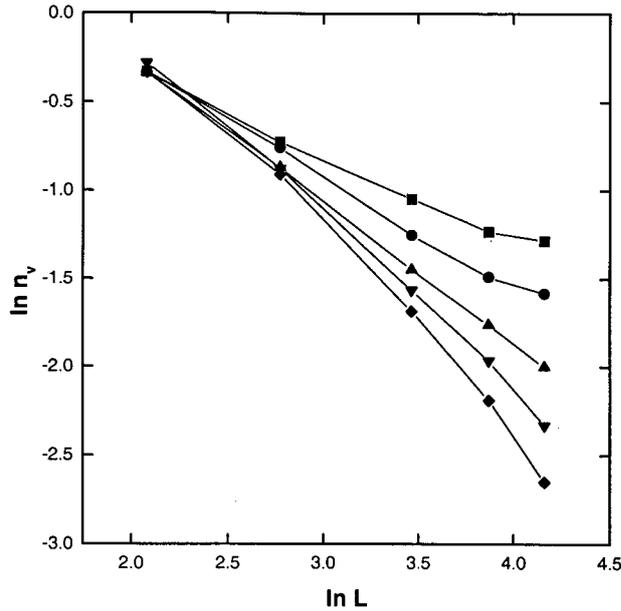


Figura 4.19: *Densidade estacionária de sítios vazios versus tamanho do sistema, $T = 7.5$ e para $y_{BA} = 0.681, 0.682, 0.683, 0.684$ e 0.685 (de cima para baixo). O ponto crítico da transição é determinado pela melhor reta.*

Assim como no caso da transição entre o estado absorvente por A e o estado ativo, utilizamos a relação de escala dada na equação (4.1) e o gráfico log-log de $n_v L^{\frac{\beta}{\nu_{\perp}}}$ vs $\Delta L^{\frac{1}{\nu_{\perp}}}$ para obtermos, através do colapso dos dados, os expoentes críticos estáticos do modelo. Veja, por exemplo, a figura 4.20, onde mostramos o colapso dos dados para $T = 1.5$. Os valores obtidos para β e ν_{\perp} são apresentados na próxima tabela, mostrando concordância entre nossos resultados e os obtidos para o modelo da Percolação Dirigida. Portanto, podemos afirmar que o ramo das transições de fases entre a fase ativa e a fase envenenada por moléculas BA em baixas temperaturas é contínua e pertence à mesma classe de universalidade que o modelo da DP em duas dimensões.

	$T = 1.5$	$T = 7.5$	modelo DP [35]
β	0.59	0.59	0.584
ν_{\perp}	0.75	0.73	0.734
$\frac{\beta}{\nu_{\perp}}$	0.79	0.80	0.796

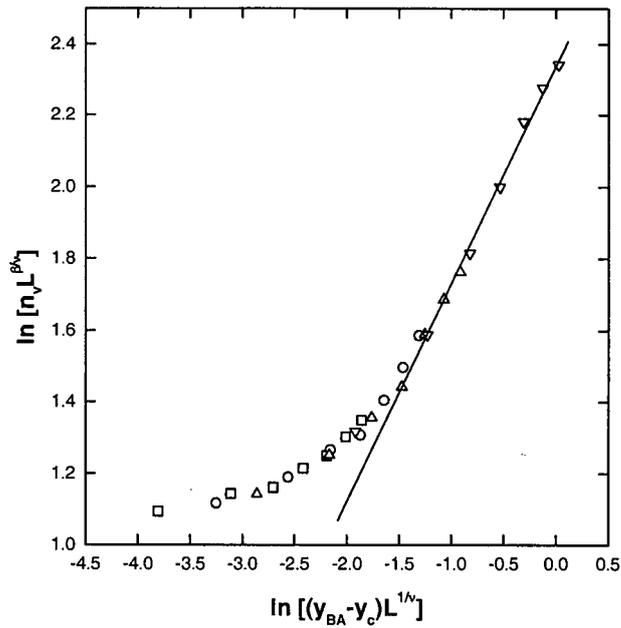


Figura 4.20: Colapso dos dados nas vizinhanças de $y_c = 0.8434$ para a temperatura $T = 1.5$. $L = 32$ (quadrados), $L = 48$ (círculos), $L = 64$ (triângulos) e $L = 128$ (triângulos invertidos). A inclinação da reta fornece diretamente o valor de β .

Da mesma forma que anteriormente, também calculamos as razões entre os momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico. Na figura 4.21 mostramos, como exemplo, um gráfico dessas razões para $T = 7.5$ no ponto crítico da transição para essa temperatura, $y_c = 0.683$. A extrapolação linear para $L \rightarrow \infty$ nos fornece: $Q_2/m_1^2 = 0.332$, $m_4/m_2^2 = 1.999$, $m_3/m_1^3 = 1.991$, $m_3/m_1m_2 = 1.529$ e $m_2/m_1^2 = 1.302$; novamente confirmando que a classe de universalidade associada a essa transição é a DP.

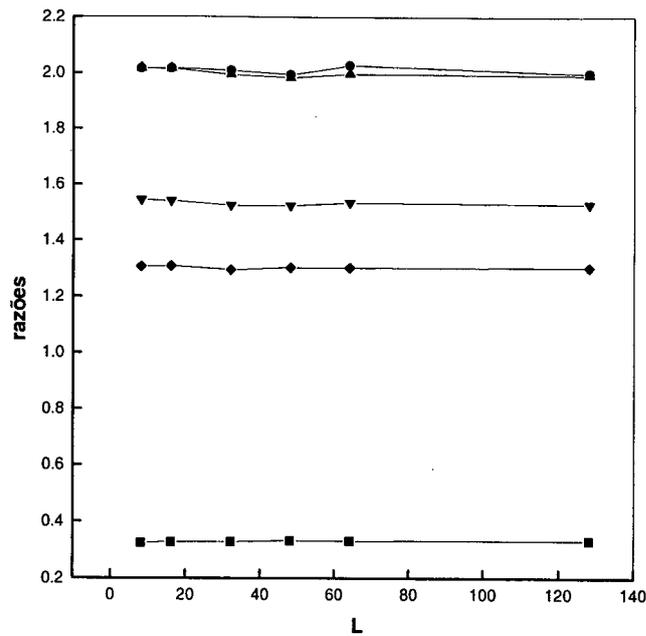


Figura 4.21: Razões entre os momentos da densidade de sítios vazios no ponto crítico para $T = 7.5$. Quadrados: m_2/m_1^2 ; diamantes: m_2/m_1^2 ; triângulos invertidos: m_3/m_1m_2 ; triângulos: m_3/m_1^3 ; círculos: m_4/m_2^2 .

Finalmente, passamos a analisar o comportamento observado em baixíssimas temperaturas, onde ocorre uma transição entre a fase ativa e uma fase inativa, com o aparecimento de sub-redes (ver detalhe da figura 4.7). Como vimos na figura 4.7, esta transição ocorre somente em temperaturas muito baixas e, desta forma, para exemplificar os resultados obtidos, escolhemos $T = 10^{-1}$ e $T = 10^{-3}$ para a análise da transição. Observando os valores de n_v nas vizinhanças dessa transição, verificamos que ocorre uma descontinuidade grande quando cruzamos o ponto de transição, caracterizando uma transição de primeira ordem. Esse tipo de transição é confirmado ao analisarmos as figuras 4.22 e 4.23, que representam os estados estacionários do sistema nas vizinhanças da transição, obtidos através de simulações iniciadas com a rede totalmente desocupada, e com a rede numa configuração típica de sub-redes com 60% de seus sítios vazios, 35% ocupados por moléculas BA e 5% por átomos A . A clara existência de histerese confirma o fato desta transição ser de primeira ordem.

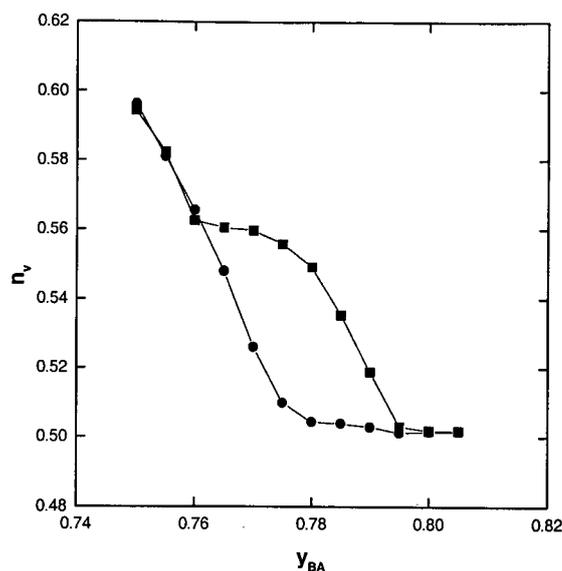


Figura 4.22: Curva de histerese observada na transição para a temperatura $T = 10^{-1}$. Resultados obtidos com a rede inicialmente desocupada (quadrados) e com a rede numa configuração típica de sub-redes com 60% de seus sítios vazios, 35% ocupados por moléculas BA e 5% por átomos A (círculos).

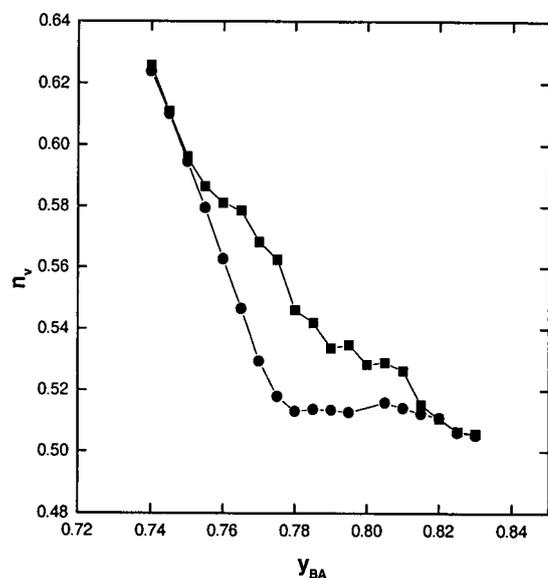


Figura 4.23: Curva de histerese observada na transição para a temperatura $T = 10^{-3}$. Resultados obtidos com a rede inicialmente desocupada (quadrados) e com a rede numa configuração típica de sub-redes com 60% de seus sítios vazios, 35% ocupados por moléculas BA e 5% por átomos A (círculos).

Em resumo, podemos dizer que o modelo considerado, que leva em conta a temperatura do substrato e as interações entre os reagentes na rede, nos fornece um diagrama

de fases bastante rico, com quatro diferentes fases, separadas por transições de primeira e de segunda ordem. Além disso, mostramos que a temperatura do substrato neste modelo, é bastante relevante, capaz de induzir a uma mudança na natureza da transição de fases entre a fase ativa e a fase absorvente por moléculas do tipo *BA*.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho utilizamos simulações de Monte Carlo como instrumento para o estudo de alguns aspectos de interesse de determinados sistemas catalíticos. Em todo o trabalho, fixamos nossa atenção em reações do tipo $\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B$. Esta reação toma a forma do processo de oxidação do monóxido de carbono ao identificarmos $A_2 = O_2$ e $BA = CO$. Esse processo foi simulado numa rede quadrada pela primeira vez por Ziff, Gulari e Barshad e é hoje conhecido por modelo ZGB. Para esse modelo, já muito estudado, calculamos as razões entre os momentos do parâmetro de ordem no ponto crítico, e mostramos a concordância de nossos resultados com os obtidos para os Processos de Contato [22, 23] que pertencem à mesma classe de universalidade do modelo da DP [35]. Em seguida, consideramos um modelo particular para a reação, em que as duas moléculas, A_2 e BA , necessitam de dois sítios vizinhos para a sua adsorção. Este modelo, apresenta como resultado principal, o envenenamento da rede para qualquer taxa de adsorção de partículas. O catalisador adquire determinadas configurações adsorventes, de forma que mesmo possuindo sítios desocupados, é inibida a adsorção de novas partículas e conseqüentemente, a ocorrência de novas reações. Somente quando passamos a considerar processos como a difusão e dessorção das espécies adsorvidas na rede, a superfície catalítica torna-se ativa para alguns valores da taxa de adsorção de partículas. O último modelo que estudamos para reações do tipo $\frac{1}{2}A_2 + BA \rightarrow A_2B$, leva em consideração a temperatura do substrato e a energia de interação entre as espécies adsorvidas na rede, de

forma que se possa considerar a repulsão entre partículas iguais e atração entre partículas diferentes. Os resultados obtidos para esse modelo, mostram um diagrama de fases (no plano temperatura *versus* taxa de adsorção de partículas) bastante rico, formado por quatro diferentes regiões e cujas interfaces representam transições de fases. Estudamos a natureza dessas transições e mostramos a existência de transições de primeira ordem, em que verificamos a ocorrência de histerese, e de transições contínuas, em que analisamos o seu comportamento crítico, e calculamos as razões entre os momentos do parâmetro de ordem. A análise dessas transições mostrou a importância da temperatura do substrato nas transições observadas, sendo capaz de levar a uma mudança da natureza da transição entre a fase ativa e a fase absorvente por moléculas *BA*.

Como proposta para trabalhos futuros, podemos investigar outros aspectos do modelo em que consideramos a temperatura do substrato e a interação entre as espécies adsorvidas. Podemos obter, por exemplo, os expoentes críticos dinâmicos nas transições contínuas observadas no modelo, e observar como se dá o aparecimento de configurações típicas de sub-redes ao considerarmos uma rede triangular. A aplicação de outras técnicas, além das simulações de Monte Carlo, também seria bastante interessante. Desta forma, podemos também utilizar aproximações de campo médio e de pares para a obtenção do diagrama de fases do modelo.

Bibliografia

- [1] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, second edition, University of Pennsylvania, John Wiley & Sons (1985).
- [2] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Edusp, São Paulo (1999).
- [3] J. Marro and R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [4] T. Tomé e M. J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, Edusp, São Paulo (2001).
- [5] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher and M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford (1992).
- [6] M. Newman and G. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Clarendon Press, Oxford (1999).
- [7] D. P. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- [8] I. M. Campbell, *Catalysis at Surfaces*, Chapman and Hall, New York (1988).
- [9] R. M. Ziff, E. Gulari, and Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2553 (1986).
- [10] T. Engel and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **69**, 1267 (1978).
- [11] R. Dickman, *Phys. Rev. A* **34**, 4246 (1986).

- [12] I. Jensen and H. C. Fogedby, Phys. Rev. A **42**, 1969 (1990).
- [13] T. Tomé and R. Dickman, Phys. Rev. E **47**, 948 (1993).
- [14] G. L. Hoenicke and W. Figueiredo, Phys. Rev. E **62**, 6216 (2000).
- [15] H. Oh, B. B. Fisher, J. E. Carpenter and D. Goodman, J. Catal. **100**, 360 (1986).
- [16] B. Yu and D. A. Browne and P. Kleban, Phys. Rev. A **43**, 1770 (1991).
- [17] K. E. Bassler and D. A. Browne, Phys. Rev. E **55**, 5225 (1997).
- [18] E. V. Albano, J. Phys. A: Math. Gen. **25**, 2557 (1992).
- [19] J. Cortés, E. Valencia and P. Araya, J. Chem. Phys. **109**, 5607 (1998).
- [20] C. Stampfl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **78**, 1500 (1997).
- [21] A. Alavi, P. Hu, T. Deutsch, P. L. Silvestrelli and J. Hutter, Phys. Rev. Lett. **80**, 3650 (1998).
- [22] R. Dickman and J. Kamphorst Leal da Silva, Phys. Rev. E **58**, 4266 (1998).
- [23] J. Kamphorst Leal da Silva and R. Dickman, Phys. Rev. E **60**, 5126 (1999).
- [24] A. Maltz and E. V. Albano, Surf. Sci. **277**, 414 (1992)
- [25] V. S. Leite, B. C. S. Grandi and W. Figueiredo, J. Phys. A: Math. Gen. **25**, 2557 (2001).
- [26] M. H. Kim and H. Park, Phys. Rev. Lett. **73**, 2579 (1994).
- [27] J. Satulovsky and E. V. Albano, J. Chem. Phys. **97**, 9440 (1992).
- [28] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).

- [29] K. Binder and D. W. Heerman, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction*, Springer-Verlag, Heidelberg (1988).
- [30] R. Dickman and M. Burschka, Phys. Lett. A **127**, 132 (1987).
- [31] T. E. Harris, Ann. Prob. **2**, 969 (1974).
- [32] I. Jensen, Phys. Rev. Lett. **70**, 1465 (1993).
- [33] I. Jensen and R. Dickman, Phys. Rev. E **48**, 1710 (1993).
- [34] V. S. Leite, G. L. Hoenicke and W. Figueiredo, Phys. Rev. E **64**, 6104(2001).
- [35] G. Grinstein, Z. -W. Lai and Dana A. Browne, Phys. Rev. A **40**, 4820 (1989).
- [36] R. S. Nord, J. Stat. Comput. Simul. **39**, 231 (1991).
- [37] V. S. Leite, B. C. S. Grandi and W. Figueiredo, Phys. Stat. Sol. **187**, 327 (2001).
- [38] R. M. Ziff and J. Brosilow, Phys. Rev. A **46**, 4630 (1992).
- [39] J. W. Evans and M. S. Miesch, Phys. Rev. Lett. **66**, 833 (1991).
- [40] J. W. Evans and M. S. Miesch, Surf. Sci **245**, 401 (1991).