



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE FÍSICA

Eder Dourado dos Santos

**Simulações entrópicas para um modelo tipo  
ZGB dependente da temperatura**

Goiânia-GO  
Março, 2019

**Termo de Ciência e de Autorização para Disponibilizar VERSÕES ELETRÔNICAS DE Teses e Dissertações na Biblioteca Digital da UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**     **Dissertação**     **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação:**

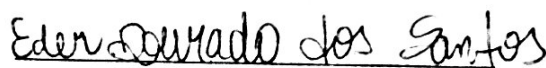
Nome completo do autor: Eder Dourado dos Santos

Título do trabalho: Simulações entrópicas para um modelo tipo ZGB dependente da temperatura

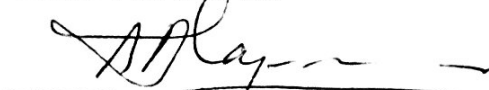
**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do (s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 22/04/2019

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

<sup>2</sup>A assinatura deve ser escaneada.

EDER DOURADO DOS SANTOS

SIMULAÇÕES ENTRÓPICAS PARA UM MODELO TIPO ZGB DEPENDENTE DA  
TEMPERATURA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

**Área de Pesquisa:** Física Estatística  
**Orientador:** Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica

Goiânia-GO  
Março, 2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do  
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Dourado dos Santos, Eder

Simulações entrópicas para um modelo tipo ZGB dependente da  
temperatura [manuscrito] / Eder Dourado dos Santos. - 2019.  
xliv, 44 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, ,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2019.

Bibliografia.

Inclui símbolos, gráfico, tabelas, algoritmos.

1. Modelo ZGB, simulações entrópicas, transições de fase, leis de  
escala. 2. Simulações entrópicas. 3. Transições de fase. 4. Leis de escala.  
5. Expoentes críticos. I. de Almeida Caparica, Álvaro , orient. II. Título.

CDU 531.21



**Universidade Federal de Goiás**  
**Instituto de Física**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

Ata N<sup>o</sup> 177 de defesa de dissertação de Eder Dourado dos Santos para obtenção do título de Mestre em Física.

Aos 04 dias do mês de abril de 2019, às 09h00min, no Anfiteatro II do Instituto de Física, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, composta pelo Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica (orientador – IF/UFG), Prof. Dr. Cláudio José da Silva (IFG) e Prof. Dr. José Ricardo Sabino (IF/UFG), para julgar a dissertação de mestrado de Eder Dourado dos Santos, intitulada: “Simulações entrópicas para um modelo tipo ZGB dependente da temperatura”. O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a Eder Dourado dos Santos, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição do candidato. Concluída essa etapa, a Banca, em sessão fechada, deu prosseguimento ao julgamento do trabalho, atribuindo os seguintes conceitos:

Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica (orientador)

aprovado

Prof. Dr. Cláudio José da Silva (IFG)


aprovado

Prof. Dr. José Ricardo Sabino (IF/UFG)


aprovado

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando o candidato Eder Dourado dos Santos APROVADO pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e lavrou-se a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Goiânia, 04 de abril de 2019.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Álvaro de Almeida Caparica (Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cláudio José da Silva (IFG)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Ricardo Sabino (IF/UFG)

# Agradecimentos

Sou muito grato por ter recebido a oportunidade de viver. Muito mais pela educação, pelo incentivo, pelo apoio e pela forma simples de viver que aprendi com minha amiga e mamãe Aduza. Agradeço aos meus familiares por tudo, em especial, ao meu amigo e querido vovô Joaquim, que fez e faz o papel de pai.

Agradeço ao professor Henrique da Universidade Federal de Jataí, por ter me aceitado e orientado com tamanha paciência como aluno de iniciação científica. Foi através deste programa que tive o primeiro contato com o método Monte Carlo e Física Estatística, pelos quais desenvolvi uma grande paixão.

Sou grato aos professores do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, pela amizade, pelo conhecimento que me foi transmitido, pelos conselhos e pelo profissionalismo. Agradeço também por me incluir na equipe do futebol semanal. Até quando não tinha dinheiro, pagavam a minha parte! Que momentos divertidos!

Sou grato aos amigos e também estudantes do instituto pelas inúmeras refeições que fizemos juntos, pelas discussões e ajuda em problemas de Física, pelo apoio e conselhos. Sou muito grato aos amigos que adquiri em Jataí, aos de Caiapônia e aos novos conquistados em Goiânia, em especial, aos vizinhos, Matheus, Thalita, Leidiane, Érica, Ailton, Jordana e Rodrigo. Passamos por muitos momentos marcantes juntos!

Sou grato aos membros do Capa group, Ricardo, Rhayson, Lucas Jorge (Lucão), pela amizade, companherismo, e, em especial, ao Lucas (Luquinha) pelos inúmeros conselhos, direcionamentos e pela paciência.

Agradeço pelo apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, a CNPq. Sem este apoio, com certeza não conseguiria prosseguir com meus estudos.

Por fim, agradeço grandemente ao professor Álvaro Caparica por me orientar, por me direcionar, por me corrigir, pela sua amizade, pela paciência, pelos convites para participar da deliciosa feijoada em sua casa e por toda ajuda possível na construção deste trabalho. Sua enorme contribuição nesta etapa de minha vida será inesquecível!

## Resumo

O modelo ZGB é um modelo simples construído para descrever alguns passos conhecidos da reação  $CO-O_2$  sobre uma superfície catalítica, que é representada no modelo por uma rede quadrada de lado  $L$ . Os principais eventos que ocorrem são as adsorções de moléculas de monóxido de carbono  $CO$  e de oxigênio  $O_2$  em sítios vazios da rede, que ocorrem, respectivamente, com probabilidades  $y$  e  $1 - y$ . Outro evento importante é a formação de uma molécula de dióxido de carbono  $CO_2$ , que ocorre sempre que uma molécula de  $CO$  e um átomo  $O$  são primeiros vizinhos adsorvidos na rede. Uma vez que um átomo de  $O$  ou uma molécula de  $CO$  estão adsorvidos na rede, permanecem fixos em seus sítios saindo apenas por reações. Propomos e estudamos um sistema catalítico saturado por moléculas de  $CO$  com o intuito de estudar o efeito da temperatura sobre ele, o fenômeno de dessorção e oxidação de moléculas de  $CO$  usando as regras do modelo ZGB com pequenas modificações. Consideramos interações atrativas entre as moléculas de  $CO$  e átomos de  $O$  adsorvidas em sítios primeiros vizinhos. A intensidade da interação entre  $CO-CO$  é maior do que entre  $O-O$ , de forma que a energia do sistema é mínima quando toda a rede está preenchida por moléculas de  $CO$  e é máxima quando a rede está vazia ou preenchida total ou parcialmente por  $CO$  ou  $O$  não primeiros vizinhos, sendo nulo o seu valor para todos esses casos. Realizamos uma caminhada aleatória no espaço de energia limitada pelo intervalo acima, calculando a densidade de estados por meio de simulações entrópicas. Uma vez obtida a densidade de estados, calculamos a função de partição e as propriedades termodinâmicas para um dado intervalo de temperatura por meio da média canônica. Verificamos, através de uma análise de escala de tamanho finito, que o nosso sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem.

PALAVRAS-CHAVE: Modelo ZGB, simulações entrópicas, transições de fase, leis de escala, expoentes críticos.

# Abstract

The ZGB model is a simple model used to describe some known steps of the  $CO - O_2$  reaction on a catalytic surface, which is represented by a square lattice of side  $L$ . The main events that occur are the adsorption of monoxide molecules  $CO$  and  $O_2$  oxygen at empty sites of the lattice, which occur, respectively, with probabilities  $y$  and  $1 - y$ . Another important event is the formation of a molecule of carbon dioxide  $CO_2$ , which occurs whenever a molecule of  $CO$  and an atom  $O$  are first neighbors adsorbed in the lattice. Since an oxygen atom or a molecule of  $CO$  are adsorbed into the lattice, they remain in the sites coming out only by reactions. We propose and study a catalytic system saturated by  $CO$  molecules in order to study the effect of temperature on the system, the desorption phenomenon and oxidation of  $CO$  using the rules of the model ZGB with small modifications. We consider attractive interactions between adsorbed  $CO$  molecules and  $O$  atoms at the first neighboring sites. The intensity of the interaction between  $CO-CO$  is greater than between  $O-O$ , so that the system energy is minimal when the entire lattice is filled by  $CO$  molecules and is maximum when the lattice is empty or filled totally or partially by not nearest-neighbors  $CO$  and  $O$ , being null its value for all these cases. We perform a random walk in the energy space bounded by the interval above, calculating the density of states by means of entropic simulations. Once the state density is obtained, we calculate the partition function and the thermodynamic properties for a given temperature range by means of the canonical average. We found, through of a finite-size scale analysis, that our system suffers a first-order phase transition.

KEYWORDS: ZGB Model, entropic simulation, phase transitions, scaling law, critical exponents.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Algoritmo de Wang-Landau</b>	<b>10</b>
2.1	Densidade de estados conjunta . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Transições de fase e teoria de escala de tamanho finito</b>	<b>14</b>
3.1	Classificando as transições e leis de escala . . . . .	16
3.2	Universalidade e igualdades exponenciais . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Modelos de sistemas catalíticos</b>	<b>23</b>
4.1	O modelo ZGB . . . . .	23
4.2	O modelo tipo ZGB dependente da temperatura . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>28</b>
5.1	As energias mínimas e máximas do sistema . . . . .	28
5.2	Entropia e número de partículas . . . . .	29
5.3	Energia e calor específico . . . . .	32
5.4	Susceptibilidade do tipo CO . . . . .	33
5.5	Cumulantes de quarta ordem da energia e do tipo $CO$ . . . . .	34
5.6	Distribuição de probabilidades e calor latente de transição . . . . .	35
5.7	A ordem da transição . . . . .	38
5.8	A temperatura de transição . . . . .	39
<b>6</b>	<b>Conclusões e estudos futuros</b>	<b>41</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Em física estatística, as simulações computacionais são uma ferramenta poderosa, pois, diferentemente dos experimentos reais, podemos investigar sistemas com parâmetros microscópicos bem definidos, que são totalmente controlados e observados durante o experimento. Assim, a vantagem das simulações computacionais é que cada aspecto da configuração do sistema pode ser examinado com detalhes [1], algo que às vezes não pode ser realizado no laboratório. Em alguns casos, elas fornecem a base teórica para a compreensão de resultados conhecidos experimentalmente e em outras situações, geram dados experimentais, que são dificilmente obtidos em condições reais, podendo então ser comparados à teoria [1].

No final da Segunda Guerra Mundial von Neumann, Ulam e Metropolis desenvolveram um método para estudar a difusão de nêutrons em materiais fissionáveis que passou desde então a ser considerado como uma técnica numérica universal. Quando, em 1949, Metropolis e Ulam publicaram o artigo intitulado *The Monte Carlo Method* [3], essa técnica numérica passou a ser denominada método Monte Carlo. O nome Monte Carlo, escolhido por conta da quantidade enorme de números aleatórios utilizados nos cálculos, foi inventado por Metropolis em 1947 [4] e assim chamado em referência ao famoso Cassino Monte Carlo, no principado de Mônaco, mundialmente conhecido pelos seus jogos de azar.

Após a descrição do seu trabalho realizado em Los Alamos, Metropolis e Ulam forneceram as técnicas e os fundamentos das simulações Monte Carlo e que são usadas amplamente ainda hoje. Após seu desenvolvimento, outras técnicas de Monte Carlo (ou algoritmos) foram propostas para estudar diferentes aspectos de sistemas físicos. Uma dessas, a empregada em nosso trabalho, é o algoritmo de Wang-Landau, desenvolvido no início deste século, proposto para computar diretamente a densidade de estados  $g(E)$  independente da temperatura do sistema. Esta quantidade é uma informação muito poderosa, pois através dela podemos estimar diretamente a função de partição do sistema bem como as propriedades termodinâmicas de interesse para qualquer intervalo de temperatura. Desse modo, atualmente está a nossa disposição um conjunto de algoritmos que forma esta poderosa ferramenta de simulação denominada Monte Carlo, e que pode ser

utilizado em diferentes áreas do conhecimento. Na Física, essas técnicas são aplicadas com sucesso a uma grande extensão de problemas, desde a Física de partículas elementares, passando pela mecânica estatística, mecânica quântica, biofísica e até pela astronomia. Outros problemas que podem ser resolvidos com elas são, por exemplo, problemas na teoria de transporte, medicina nuclear, finanças, meios porosos, química computacional, ciências de materiais, aerodinâmica, filmes gerados computacionalmente, efeitos especiais em filmes e projetos de armas nucleares [1].

Um modelo que simula um sistema catalítico de modo muito ideal, uma vez que seleciona apenas alguns dos passos bem conhecidos da reação  $CO-O_2$ , e protótipo de diferentes técnicas Monte Carlo [2], é o modelo ZGB, proposto por Ziff, Gulari e Barshad em 1986 [6]. Nesse modelo, escolhe-se uma molécula de  $CO$  na fase gasosa com probabilidade  $y$  ou uma de oxigênio  $O_2$  com probabilidade  $1 - y$  para colidir com a superfície catalítica, que é representada por uma simples rede quadrada de lado  $L$ . Quando uma molécula de  $CO$  colide com um sítio vazio, ela é adsorvida imediatamente. Caso contrário, ela ricocheteia a superfície. Para a molécula de  $O_2$  ser adsorvida na superfície são necessários dois sítios vazios adjacentes, pois ela dissocia-se em dois átomos de oxigênio. Uma vez que um átomo de oxigênio e uma molécula de monóxido de carbono são primeiros vizinhos, uma molécula de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) é produzida instantaneamente e os sítios que estes (o átomo de  $O$  e a molécula de  $CO$ ) ocupavam agora tornam-se vazios, possibilitando novas adsorções.

Neste trabalho, propomos e estudamos um sistema catalítico saturado por moléculas de  $CO$  com o intuito de estudar o efeito da temperatura sobre ele, o fenômeno de dessorção e oxidação de  $CO$  usando as regras do modelo ZGB com pequenas modificações. Nesse sistema ocorrem interações atrativas entre (i) as moléculas de monóxido de carbono  $CO$  e entre (ii) os átomos de oxigênio sempre que as espécies estão adsorvidas em sítios primeiros vizinhos. Interações entre um átomo de  $O$  e entre uma molécula de  $CO$  não consideramos, uma vez que eles reagem instantaneamente para formar uma molécula de  $CO_2$  e deixam a superfície catalítica. Com essa configuração (saturado por moléculas de  $CO$ ), a energia do sistema é mínima. As configurações de máxima energia são degeneradas, e uma destas, por exemplo, é quando todos os sítios da rede estão vazios. Realizamos simulações entrópicas no espaço de energia limitado pelas energias mínimas e máximas descritas acima e estimamos a densidade de estados  $g(E)$ . Obtivemos as propriedades termodinâmicas e analisamos o comportamento destas quantidades à medida em que variamos a temperatura. Uma análise detalhada do sistema na criticalidade foi realizada a partir da teoria de escala de tamanho finito, sendo possível encontrar que o nosso sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, apresentamos o método Monte Carlo empregado em nossas simulações, o algoritmo de Wang-Landau. No Capítulo 3, apresentamos brevemente a teoria das transições de fases e a teoria de escala

de tamanho finito. No Capítulo 4, apresentamos o modelo ZGB e a versão deste que construímos e estudamos. No Capítulo 5, apresentamos os resultados obtidos e as discussões referentes aos mesmos. Finalmente, no Capítulo 6, apresentamos as considerações finais e as perspectivas de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Algoritmo de Wang-Landau

O algoritmo de Wang-Landau (WL) tem emergido como uma poderosa técnica de Monte Carlo em física estatística. Proposto por Fugao Wang e D. P. Landau [11, 12], tem o propósito de calcular a densidade de estados ou o número de todas as configurações possíveis do sistema para uma dada energia  $E$ , objetivo este que não é realizado quando emprega-se algoritmos de Monte Carlo tradicionais como, por exemplo, o algoritmo de Metropolis. O método tem sido aplicado à polímeros e biopolímeros [10], modelo de Ising e Potts [11, 12], cristais líquidos [13], sistemas quânticos [14] etc.

Nesse método obtém-se diretamente a densidade de estados  $g(E)$  através de uma caminhada aleatória no espaço de energia. Uma vez conhecida a densidade de estados, podemos calcular a função de partição

$$Z = \sum_E g(E) \exp(-\beta E), \quad (2.1)$$

sendo  $\beta = 1/k_B T$ ,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

Ao contrário dos métodos tradicionais em que são necessárias múltiplas simulações para descrever as quantidades termodinâmicas em um dado intervalo de temperatura, podemos calcular, a partir da função de partição, todas as propriedades termodinâmicas  $X$  de nosso interesse e para qualquer temperatura, por meio da média canônica

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_E \langle X \rangle_E g(E) \exp(-\beta E)}{\sum_E g(E) \exp(-\beta E)} \quad (2.2)$$

sendo  $\langle X \rangle_E$  a média microcanônica acumulada ao longo das simulações.

No início da simulação, a densidade de estados não é conhecida, de forma que consideramos  $g(E) = 1$  para todos os valores possíveis de energia. Se  $E_1$  e  $E_2$  são as energias antes e depois da escolha de um novo estado, a probabilidade de transição da energia  $E_1$  para a energia  $E_2$  é dada por

$$p(E_1 \rightarrow E_2) = \min\left(\frac{g(E_1)}{g(E_2)}, 1\right) \quad (2.3)$$

Isso implica, se  $g(E_2) \leq g(E_1)$ , o estado com energia  $E_2$  é aceito; caso contrário, escolhemos um número aleatório dentro do intervalo  $[0, 1]$  e verificamos se ele é maior ou igual a razão  $g(E_2)/g(E_1)$ . Se sim, o estado com energia  $E_2$  é aceito e multiplicamos a densidade de estados com esta energia  $g(E_2)$  por um fator modificador  $f$ , ou seja,  $g(E_2) \rightarrow f \times g(E_2)$ , e adicionamos uma unidade ao histograma de energia,  $H(E_2) \rightarrow H(E_2) + 1$ . Caso a nova configuração do sistema não seja aceita, o sistema permanece com a mesma energia  $E_1$ , multiplicamos a densidade  $g(E_1)$  pelo mesmo fator acima ( $g(E_1) \rightarrow f \times g(E_1)$ ) e adicionamos uma unidade ao histograma de energia. Uma vez que a quantidade  $g(E)$  cresce muito durante a simulação, em geral, trabalhamos com o logaritmo desta quantidade, ou seja,  $\ln g(E)$ . Desse modo, a cada atualização, implementamos  $\ln g(E) \rightarrow \ln g(E) + \ln f$ . Porém, Caparica e Cunha-Neto [15] mostraram que a adoção do passo de Monte Carlo, tradicionalmente feito no algoritmo de Metropolis, é também conveniente no algoritmo de Wang-Landau. Em outras palavras, em vez de atualizar a densidade de estados após cada tentativa de obtenção de uma nova configuração, devemos atualizá-la a cada passo de Monte Carlo, o que corresponde a  $L^2$  tentativas de realização de novos estados.

Ao longo da simulação sempre checamos, após um dado número de passos de Monte Carlo, se o histograma de energia está nivelado ou plano. Isso significa que todos os níveis de energia tenham sido visitados aproximadamente o mesmo número de vezes. Como não é possível visitar todos os níveis de energia com o mesmo número de vezes, dizemos que o histograma está nivelado se para todas as energias possíveis ele é maior do que, digamos, 80% da média do histograma  $\langle H(E) \rangle$  ou  $H(E) > 0.8\langle H(E) \rangle$ , onde  $\langle H(E) \rangle$ , é uma média sobre as energias. Em seguida, zeramos o histograma de energia  $H(E) = 0$  para todos os valores de energia e atualizamos o fator modificador por meio da função  $f_1 = \sqrt{f_0}$ , sendo  $f_0 = e = 2,7182\dots$ , ou seja, o número de Euler. Com isso, iniciamos novamente a caminhada aleatória, alterando agora a densidade de estados com o fator modificador  $f_1$ . Continuamos a caminhada até o histograma  $H(E)$  estar nivelado novamente. Então, reduzimos novamente o fator modificador por meio de  $f_{i+1} = \sqrt{f_i}$ , zeramos o histograma de energia e iniciamos novamente a caminhada aleatória.

Na proposta original, cujo o modelo de estudo foi o modelo de Ising, foi proposto que se conduza a simulação até  $f_{final} \approx 10^{-8}$ , que corresponde ao fator  $f_{27}$ . Além disso, as médias microcanônicas (número de spins na rede, energia e magnetização do sistema) foram acumuladas a cada tentativa de uma nova configuração ou de flipar um spin. Entretanto, Caparica e Cunha-Neto mostraram também [15] que o número de reduções necessárias que devem ser feitas ao fator modificador para finalizar a simulação, é obtido observando a estabilidade dos valores das médias canônicas obtida de diferentes simulações usando um mesmo tamanho de rede. Para o modelo de Ising bidimensional, eles mostram que é necessário simular até  $f_{final} = f_{13}$  e que modificações de ordens superiores são desnecessárias. Mostraram também que é a partir de  $f_{micro} = f_7$  que as médias microcanônicas devem ser acumuladas. Em nosso modelo de estudo foi necessário finalizar as simula-

ções em  $f_{final} = f_{16}$ , e as médias microcanônicas foram acumuladas também a partir de  $f_{micro} = f_7$ .

Podemos resumir toda a descrição do algoritmo nos seguintes passos:

1. Inicie com uma configuração arbitrária.
2. Atribua valor unitário para densidade de estados  $g(E) = 1$  (ou  $\ln g(E) = 0$ ) para todos os valores de energias possíveis.
3. Proponha uma nova configuração.
4. Se  $\ln g(E_1) \geq \ln g(E_2)$ , a nova configuração é aceita; caso contrário, um número aleatório ( $0 < r < 1$ ) é escolhido e se  $\ln g(E_1) - \ln g(E_2) \geq \ln r$  a nova configuração é aceita.
5. Atualize, a cada  $L^2$ , a densidade de estados  $\ln g(E) = \ln g(E) + \ln f$  e o histograma  $H(E) = H(E) + 1$ .
6. Se  $H(E) > 0.8\langle H(E) \rangle$  para todos os níveis de energia, reduza o fator modificador  $f_{i+1} = \sqrt{f_i}$  e volte ao passo 3.
7. Se  $f_{micro} \geq f_7$ , acumule as quantidades microcanônicas.
8. Se  $f = f_{final}$ , pare a simulação.

## 2.1 Densidade de estados conjunta

Podemos realizar também uma caminhada aleatória, além do espaço da energia  $E$ , no espaço de um parâmetro de ordem  $M$ , uma vez que ele não está diretamente relacionado à energia. Desse modo, estaremos calculando uma densidade de estados conjunta  $g(E, M)$ , que depende de  $E$  e  $M$ , e que fornece mais informação sobre o sistema do que a densidade de estados convencional  $g(E)$ , que depende apenas de  $E$ . Tal caminhada em ambos os espaços pode ser requerida para estudar sistemas mais complexos como o modelo de vidros de spin tridimensional [12].

O algoritmo para estimar  $g(E, M)$  funciona como o descrito acima para estimar  $g(E)$ . A única diferença é que caminhada aleatória é agora realizada em ambos os espaços, de energia  $E$  e o do parâmetro de ordem  $M$ . Desse modo, a probabilidade de transição para o sistema ir de uma energia  $E_1$  com um parâmetro de ordem  $M_1$  para uma energia  $E_2$  e parâmetro  $M_2$  se torna

$$p = \min \left( \frac{g(E_1, M_1)}{g(E_2, M_2)}, 1 \right). \quad (2.4)$$

Se o novo estado for aceito, atualizamos a densidade de estados e o histograma:

$$\ln g(E_2, M_2) \longrightarrow \ln g(E_2, M_2) + \ln f \quad (2.5)$$

e

$$H(E_2, M_2) \longrightarrow H(E_2, M_2) + 1. \quad (2.6)$$

Caso contrário,

$$\ln g(E_1, M_1) \longrightarrow \ln g(E_1, M_1) + \ln f \quad (2.7)$$

e

$$H(E_1, M_1) \longrightarrow H(E_1, M_1) + 1. \quad (2.8)$$

Uma vez obtida a densidade de estados conjunta  $g(E, M)$ , a função de partição pode ser computada como

$$Z = \sum_{E, M} g(E, M) \exp(-\beta E). \quad (2.9)$$

Consequentemente, podemos calcular qualquer quantidade termodinâmica  $X$  para qualquer intervalo de temperatura desejado via

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{E, M} \langle X \rangle_{E, M} g(E, M) \exp(-\beta E)}{\sum_{E, M} g(E, M) \exp(-\beta E)} \quad (2.10)$$

sendo  $\langle X \rangle_{E, M}$  a média microcanônica acumulada ao longo das simulações.

## Capítulo 3

# Transições de fase e teoria de escala de tamanho finito

A existência de vida na Terra está ligada diretamente à existência da água. O planeta, com aproximadamente dois terços de sua superfície coberta por essa substância, é um fascinante sistema termodinâmico acoplado a fontes externas de energia, interagindo permanentemente com sua vizinhança. As condições ideais que a superfície terrestre apresenta, permite que a água assuma as fases (ou estados) sólida, líquida e gasosa, gerando ciclos como o que propicia a chuva.

A fase em que uma substância se encontra depende das condições de pressão e temperatura. Quando variamos apropriadamente esses parâmetros, a substância sofre uma transformação denominada de mudança ou transição de fase. Representando os diferentes estados da substância no gráfico  $PT$  (pressão versus temperatura), obtemos o denominado diagrama de fases da substância [16]. Nesse diagrama há curvas que definem regiões em que um par pressão-temperatura indica o estado físico em que a substância se encontra. Pela Figura 3.1 vemos três curvas, uma que separa os estados sólido e de vapor (curva de sublimação), uma que separa os estados sólido e líquido (curva de fusão) e outra que separa os estados líquido e de vapor (curva de vaporização). Essas curvas são conhecidas como curvas de coexistência de fases, pois, por exemplo, num ponto ao longo da curva de fusão, as fases sólida e líquida estão em equilíbrio. O ponto de encontro dessas curvas constitui um ponto triplo, isto é, o ponto de coexistência destas três fases.

Pela Figura 3.1, podemos observar que a curva de fusão cresce indefinidamente. Diferentemente desta curva, podemos observar que a curva de vaporização termina em um ponto que representa o limite entre as fases líquida e gasosa. Este ponto é denominado ponto crítico, e acima deste não há mais diferença fundamental entre as fases líquida e gasosa. Além disso, existe uma diferença significativa entre as densidades do gás e do líquido antes e depois da temperatura deste ponto que é denominada temperatura crítica  $T_C$ . Antes dela, esta diferença é diferente de zero e à medida que a temperatura se aproxima da temperatura crítica, a diferença entre essas densidades decresce e anula-se após

a temperatura crítica. O fato de existir uma quantidade não nula abaixo da temperatura crítica e que assume valor zero acima dela, representa um aspecto comum associado aos pontos críticos de uma ampla variedade de sistemas físicos [17]. Além disso, tal quantidade constitui um parâmetro para a observação de transições de fases e é denominada de parâmetro de ordem. Portanto, para a transição líquido-gás o parâmetro de ordem é definido como sendo a diferença entre as densidades do líquido e do gás ( $\rho_L - \rho_G$ ).

Figura 3.1: Diagrama de fases de uma substância.

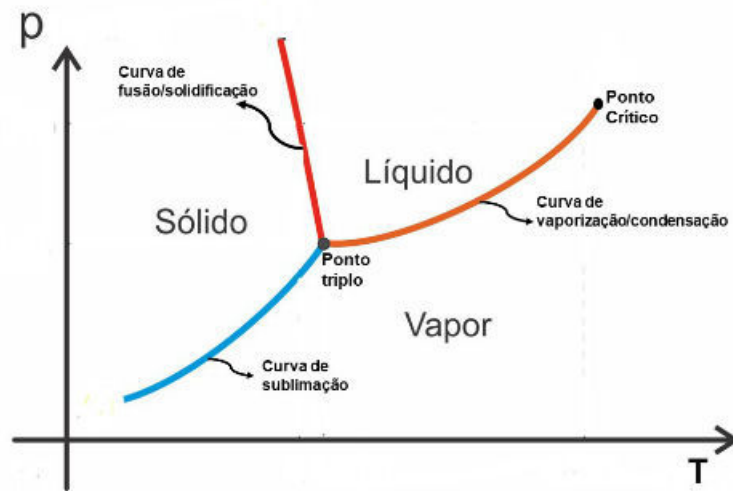
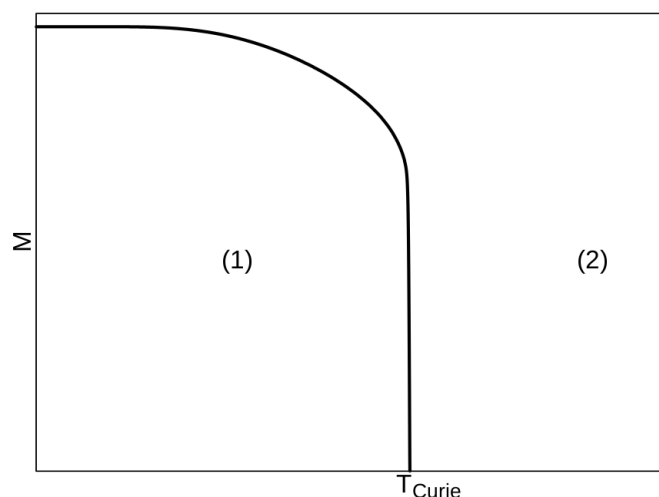


Figura extraída da referência [5].

Figura 3.2: Diagrama de fases de um sistema magnético.



Outros sistemas físicos, como por exemplo, os sistemas magnéticos, também exibem transições de fase. Em substâncias ferromagnéticas, existe magnetização espontânea quando sua temperatura é menor que uma dada temperatura crítica denominada temperatura de Curie. Acima dessa temperatura, a substância torna-se paramagnética. Nessa

última fase, os momentos de dipolo magnéticos atômicos da substância orientam-se aleatoriamente enquanto que, na fase ferromagnética, há uma orientação preferencial desses dipolos. Desse modo, a magnetização espontânea é definida como sendo o parâmetro de ordem do sistema, pois é diferente de zero na fase ferromagnética (região (1) da Figura 3.2) e zero na fase paramagnética (região (2) da Figura 3.2).

### 3.1 Classificando as transições e leis de escala

Considere a curva de coexistência líquido-vapor ilustrada na Figura 3.1. Dois comportamentos termodinâmicos distintos ocorrem sobre esta curva. O primeiro, quando passamos da fase líquida para fase vapor (ou vice-versa) antes da temperatura crítica  $T_C$ , observa-se que o calor latente e a densidade são observados ser, simultaneamente, descontínuos na transição. Entretanto, no ponto  $T_C$ , a passagem da fase líquida para a fase gasosa é contínua, e não há descontinuidade nem no calor latente nem na densidade. Então, podemos dizer que pode existir dois tipos de transições de fase: transições com calor latente por um lado, e transições sem calor latente por outro [18]. Esta é uma classificação termodinâmica. No entanto, geralmente, as transições de fase são classificadas de acordo com as propostas feitas por Ehrenfest em 1933, que são baseadas nos potenciais termodinâmicos. Portanto, de acordo com ele, classificamos as transições como sendo de:

- **Primeira ordem** se as derivadas de primeira ordem do potencial de Gibbs são descontínuas, como, por exemplo, a entropia e o volume

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad (3.1)$$

- **Segunda ordem** se as derivadas de segunda ordem do potencial de Gibbs são descontínuas. Desse modo, por exemplo, para o calor específico à pressão constante e a compressibilidade à temperatura constante temos que

$$\frac{C_P}{T} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad \kappa_T V = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T. \quad (3.2)$$

Resultados experimentais e teóricos indicam que o comportamento das propriedades termodinâmicas do sistema em regiões próximas ao ponto crítico podem ser descritas por leis de escala, formando um conjunto de expoentes que chamamos de expoentes críticos [16]. Desse modo, apresentamos a seguir expressões para os principais expoentes críticos, onde vamos considerar um sistema magnético ausente de um campo magnético externo, ou seja, com  $H$  nulo.

De acordo com a teoria de fenômenos críticos [17, 25], a magnetização, a susceptibilidade magnética e o calor específico próximos à região crítica são descritos pelas seguintes

leis de escalas

$$m_L(t) = L^{-\beta/\nu} m'(L^{1/\nu} t), \quad (3.3)$$

$$\chi_L(t) = L^{-\gamma/\nu} \chi'(L^{1/\nu} t), \quad (3.4)$$

$$c_L(t) = L^{\alpha/\nu} c'(L^{1/\nu} t), \quad (3.5)$$

sendo  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\nu$  os expoentes críticos,  $L$  a dimensão linear do sistema e a variável  $t$ , a temperatura reduzida, uma grandeza adimensional que mede a temperatura em que o sistema se encontra em relação à temperatura crítica  $T_C$ , e definida como

$$t = \frac{T - T_C}{T_C}, \quad (3.6)$$

onde  $T$  é a temperatura do sistema.

O sistema de estudo é uma rede quadrada de lado  $L$ . Desse modo, para determinar, por exemplo, a razão entre os expoentes críticos  $\alpha/\nu$ , procuramos pelo valor máximo do calor específico para diferentes redes quadradas e a temperatura na qual ocorre esse máximo. Essa é a temperatura crítica referente àquele tamanho  $L$ , a qual denotamos por  $T_C(L)$ . Construimos o gráfico do logaritmo da lei de escala dada pela Eq.(3.5) em função do logaritmo de  $L$ . Veja que o logaritmo dessa lei produz  $\ln c_L = \frac{\alpha}{\nu} \ln L + \ln c'$ . Em seguida, realizamos um ajuste linear dos pontos e calculamos o coeficiente angular da reta de ajuste, que representa a razão acima. O mesmo procedimento aplica-se na determinação das demais razões ( $\gamma/\nu$  e  $\beta/\nu$ ). Ainda na temperatura crítica, a variável  $t$  é nula, pois  $T = T_C$ . Assim, embora desconheçamos a forma da função de escala  $c'(L^{1/\nu} t)$ , na temperatura crítica ela é constante.

Observe que ao realizar os passos descritos anteriormente, o que obtemos é a razão entre os expoentes críticos. Uma vez que o expoente crítico  $\nu$  aparece nas três relações de escala, uma forma de obtê-lo é avaliando as derivadas logarítmicas de potências de  $i$ -ésima ordem da magnetização  $m$  [41], ou seja,

$$[m^i] = \ln \left( \frac{\partial \langle m^i \rangle}{\partial T} \right) = \frac{\langle m^i E \rangle}{\langle m^i \rangle} - \langle E \rangle. \quad (3.7)$$

Quantidades necessárias para obtenção do expoente  $\nu$  e que estão relacionadas com as derivadas logarítmicas da magnetização, são definidas como

$$V_1 \equiv 4[m^3] - 3[m^4], \quad (3.8)$$

$$V_2 \equiv 2[m^2] - [m^4], \quad (3.9)$$

$$V_3 \equiv 3[m^2] - 2[m^3], \quad (3.10)$$

$$V_4 \equiv \frac{4[m] - [m^4]}{3}, \quad (3.11)$$

$$V_5 \equiv \frac{3[m] - [m^3]}{2} \quad (3.12)$$

e

$$V_6 \equiv 2[m] - [m^2]. \quad (3.13)$$

Todas essas quantidades termodinâmicas obedecem a lei de escala

$$V_j \approx \frac{1}{\nu} \ln L + V_j(tL^{1/\nu}) \quad (3.14)$$

sendo  $j = 1, 2, \dots, 6$ , conforme definidos acima. Desse modo, após calcular os  $V_j$  para diferentes redes quadradas e construir o gráfico de  $V_j$  em função de  $\ln L$ , o coeficiente angular das retas de ajustes representa a razão  $1/\nu$ . Conseqüentemente, encontramos  $\nu$  e os demais expoentes apresentados acima.

Calculado o expoente crítico  $\nu$ , podemos estimar a temperatura crítica  $T_C$  da rede infinita. Realizamos tal estimativa por meio da relação de escala

$$T_C(L) = T_C + aL^{-1/\nu}, \quad (3.15)$$

sendo  $a$  uma constante e  $T_C(L)$  a temperatura, por exemplo, do máximo do calor específico da rede quadrada de lado  $L$ , definido como

$$C = \frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}{T^2}. \quad (3.16)$$

Desse modo, construindo o gráfico de  $T_C(L)$  em função de  $L^{-1/\nu}$ , o ponto de interseção da reta de ajuste dos pontos com o eixo das temperaturas ( $T_C(L)$ ), representa o valor de  $T_C$  no limite  $L \rightarrow \infty$ , ou seja, a temperatura crítica da rede infinita. Outra forma de estimar esta temperatura, é por meio das temperaturas dos máximos da susceptibilidade magnética de diferentes redes.

As leis de escala apresentadas acima se aplicam tanto em transições de fase de primeira e segunda ordem. Entretanto, ao contrário de uma transição de fase de segunda ordem, observa-se que em transições de fase de primeira ordem, as razões entre os expoentes críticos e a razão  $1/\nu$  são aproximadamente iguais à dimensão  $d$  do sistema. Desse modo, seguindo as receitas acima tanto para a determinação desses expoentes críticos quanto para a determinação da razão  $1/\nu$ , podemos facilmente verificar essa afirmação, conforme faremos no Capítulo 5. A seguir, apresentamos as principais quantidades que são com-

putadas numa transição de fase de primeira ordem. É importante destacar que neste tipo de transição a temperatura crítica geralmente é chamada apenas de temperatura de transição, terminologia que empregaremos daqui em diante.

Em uma transição de primeira ordem o cumulante de quarta ordem da energia, definido como [21]

$$U_E = 1 - \frac{\langle E^4 \rangle_L}{3\langle E^2 \rangle_L^2}, \quad (3.17)$$

apresenta um mínimo em uma dada temperatura e que vai diminuindo conforme aumenta-se  $L$ .

Outra grandeza importante a ser analisada numa transição de fase de primeira ordem, é a distribuição canônica de probabilidades. Antes de descrever o seu comportamento nesta transição, é importante destacar que, no ensemble canônico, a probabilidade  $P_i$  de encontrar o sistema em qualquer estado particular  $i$  com energia  $E_i$ , é diretamente proporcional ao fator de Boltzmann  $\exp(-\beta E_i)$ ,

$$P_i \propto \exp(-\beta E_i),$$

que também pode ser escrita como

$$P_i = C \exp(-\beta E_i).$$

Uma vez que a soma de todas as probabilidades para todos os estados  $i$  é unitária,  $\sum_i P_i = 1$ , então, a constante  $C$  é

$$\sum_i P_i = 1 \rightarrow C \sum_i \exp(-\beta E_i) = 1$$

$$C = \frac{1}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}.$$

Portanto,

$$P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}, \quad (3.18)$$

que é a distribuição canônica de probabilidades. O denominador é chamado de função de partição  $Z$ , que representa uma soma sobre todos os estados acessíveis ao sistema.

Em muitos casos, os níveis de energia acessíveis ao sistema são degenerados, ou seja, há um conjunto de estados com o mesmo valor de energia  $E$ . Uma forma alternativa de  $Z$  em termos desse número de estados com a mesma energia é dada pela equação 2.1, ou seja,

$$Z = \sum_E g(E) \exp(-\beta E),$$

sendo  $g(E)$  a densidade de estados que, conforme vimos, é o número de todos estados ou

configurações possíveis que o sistema pode ter para um dado valor de energia. Consequentemente, a Eq.(3.18) pode ser escrita como

$$P(E, T) = \frac{g(E) \exp(-\beta E)}{\sum_E g(E) \exp(-\beta E)}. \quad (3.19)$$

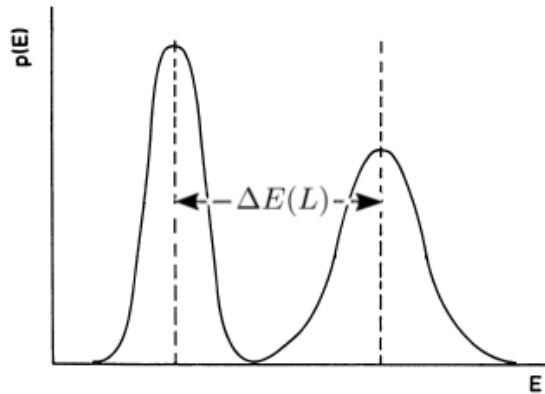
Desse modo, conhecida a densidade de estados  $g(E)$ , podemos calcular a distribuição canônica de probabilidades para uma dada energia  $E$  a cada temperatura  $T$ .

Numa transição de fase de primeira ordem, a distribuição de probabilidades apresenta dois máximos (ou picos) em diferentes valores de energia. Consequentemente, ao dividirmos a curva em dois intervalos de energia, teremos duas áreas sob a curva, como ilustrado na Figura 3.3. Quando essas áreas forem iguais, o sistema se encontra na temperatura de transição [23]. Ainda nesta temperatura, a diferença entre as energias dos máximos representa o calor latente de transição  $\Delta E(L)$  (Figura 3.3), ou seja, a quantidade de calor necessária para alterar a fase do sistema com a temperatura constante. Assim, ao calcular esta grandeza para cada rede,  $\Delta E(L)$ , podemos obter o calor latente de transição  $\Delta E$  da rede infinita por meio da seguinte lei de escala

$$\Delta E(L) = \Delta E_\infty + gL^{-1}, \quad (3.20)$$

sendo o parâmetro  $g$  uma constante. Portanto, ao construir o gráfico de  $\Delta E(L)$  versus  $L^{-1}$ , a interseção da reta de ajuste dos pontos com o eixo vertical  $\Delta E(L)$ , representa  $\Delta E_\infty$  no limite  $L \rightarrow \infty$ .

Figura 3.3: Comportamento da distribuição de probabilidades na temperatura de transição.



## 3.2 Universalidade e igualdades exponenciais

A Tabela 3.1 apresenta os valores dos expoentes críticos para dois sistemas completamente diferentes: um fluido de Xenônio (Xe) e um sistema magnético formado por Níquel (Ni). Surpreendentemente, vemos que os expoentes críticos são iguais dentro do erro experimental. O fato de sistemas dissimilares exibirem os mesmos expoentes críticos recebe o nome de universalidade.

Tabela 3.1: Valores numéricos dos expoentes críticos para dois sistemas selecionados: um fluido de Xenônio (Xe) e um sistema magnético formado por Níquel (Ni).

Sistema	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\nu$
Xe	$< 2$	$0,35 \pm 0,015$	$1,3 \pm_{0,1}^{0,2}$	$4,2 \pm_{0,6}^{0,4}$	$\approx 0,57$
Ni	$0,04 \pm 0,12$	$0,358 \pm 0,003$	$1,33 \pm 0,02$	$4,29 \pm 0,05$	$0,64 \pm 0,1$

Dados extraídos da referência [25].

Figura 3.4: Medida da curva de coexistência para oito fluidos diferentes realizada por Guggenheim (1945). A curva sólida corresponde ao ajuste de uma equação cúbica.

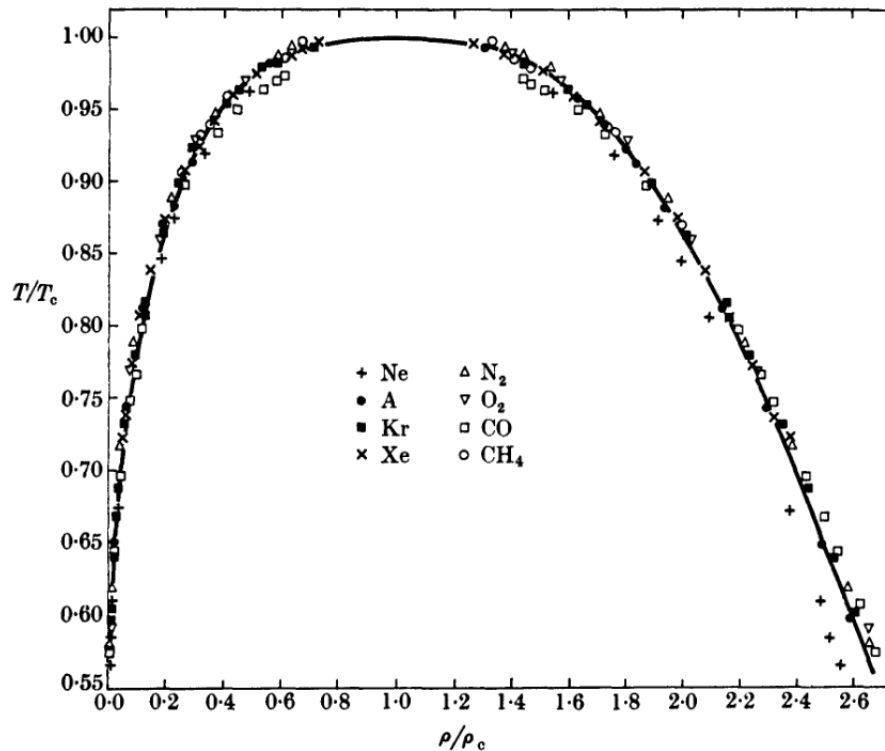


Figura retirada da referência [25].

A Figura 3.4 mostra mais uma evidência impressionante nas propriedades de sistemas aparentemente diversos. Tal figura deve-se a Guggenheim, que a construiu para oitos

fluidos diferentes em 1945 [17]. Vemos que as curvas de coexistência de líquido-gás podem ser sobrepostas por leis de escala simples. O ajuste desta curva fornece o mesmo expoente crítico,  $\beta \simeq 1/3$ . Esse gráfico de Guggenheim desempenhou um papel importante na teoria dos fenômenos críticos, mostrando que os dados não podem ser ajustados a uma curva quadrática como a teoria de Van der Waals propunha, mas sim por uma função cúbica [17]. Aqui o parâmetro de ordem é a diferença entre as densidades do líquido e do gás  $\rho_L - \rho_G$ . Além disso, próximo à região crítica ele comporta-se como  $\rho_L - \rho_G \sim (-t)^\beta$ .

Os expoentes críticos descritos acima, estão conectados pelas seguintes relações de escala [17]:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (3.21)$$

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2, \quad (3.22)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1), \quad (3.23)$$

e

$$d\nu = 2 - \alpha \quad (3.24)$$

conhecidas, nesta ordem, por relações Rushbrooke, Griffiths, Widom e Josephson. Aqui, o expoente crítico  $\delta$ , refere-se ao comportamento da magnetização  $m$  ao longo da isoterma crítica dado pela seguinte relação de escala:  $m \sim H^{1/\delta}$ .

# Capítulo 4

## Modelos de sistemas catalíticos

Neste capítulo apresentamos o modelo ZGB, suas principais características e resultados. Apresentamos também o nosso modelo, bem como as justificativas e motivações para sua construção.

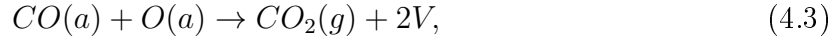
### 4.1 O modelo ZGB

O modelo ZGB, introduzido por Ziff, Gulari e Barshad [6] em 1986, é um modelo construído para descrever alguns passos conhecidos da reação  $CO-O_2$  sobre uma superfície catalítica. Esta superfície é representada no modelo por uma rede quadrada de lado  $L$ . Os principais eventos que ocorrem são as adsorções de moléculas de monóxido de carbono  $CO$  e de oxigênio  $O_2$ , ambas no estado gasoso, em sítios da rede, e a oxidação da molécula de  $CO$ . O último evento ocorre sempre que uma molécula de  $CO$  e um átomo  $O$  de oxigênio (adsorvidos na rede) são primeiros vizinhos. Desse modo, ao se unirem, formam uma molécula de dióxido de carbono  $CO_2$ .

A adsorção de uma molécula de  $CO$ , ocorre com uma probabilidade  $y$ . Para depositá-la na superfície, um sítio da rede é escolhido aleatoriamente; se ele estiver vazio, ela é imediatamente adsorvida (ou depositada), caso contrário, a tentativa falha. A adsorção de uma molécula de oxigênio, ocorre com uma probabilidade  $1 - y$ . Para depositá-la, dois sítios vazios e primeiros vizinhos são escolhidos aleatoriamente; se estiverem vazios, a molécula se dissocia em dois átomos de oxigênio, e são depositados na rede, caso contrário, a tentativa falha. Se na vizinhança de um átomo  $O$  de oxigênio encontra-se uma molécula de  $CO$ , ou vice-versa, uma reação entre  $CO$  e  $O$  ocorre imediatamente. Nesta reação, conhecida como oxidação de  $CO$ , estas duas espécies saem da rede e se unem para a formação de uma molécula de  $CO_2$ . Após a reação, os sítios que estavam ocupados por estas espécies tornam-se vazios, o que possibilita a ocorrência de novas adsorções.

As equações abaixo resumem os eventos descritos acima





em que o índice  $a$  indica que uma dada espécie (ou um  $O$  ou um  $CO$ ) está adsorvida na superfície catalítica,  $g$  que ela está no estado gasoso e  $V$  para sítio vazio.

Através de simulações de Monte Carlo, é possível observar três estados no diagrama de fases do modelo (Figura 4.1) à medida que aumenta a taxa de adsorção de monóxido de carbono ( $y$ ). O primeiro estado (1), que ocorre quando  $0 < y < y_1$ , observa-se que a rede está totalmente ocupada por átomos  $O$  de oxigênio. O segundo estado (2), que ocorre quando  $y_1 < y < y_2$ , é um estado reativo, no qual ocorre a produção de  $CO_2$  e aparição de sítios vazios na rede. Um último estado (3), que ocorre quando  $y > y_2$ , é a ocupação total dos sítios da rede por moléculas de monóxido de carbono ( $CO$ ). Ao estado no qual todos sítios estão ocupados só por átomos de  $O$  ou só por moléculas de  $CO$ , damos o nome de estado envenenado. Embora seja um modelo simples, ele consegue reproduzir alguns resultados experimentais que ocorrem em sistemas  $CO-O_2$  reais, ou seja, dois estados de envenenamento e um estado reativo entre essas regiões [6].

Figura 4.1: Diagrama de fases da rede quadrada de  $L = 160$ . Densidade de espécies adsorvidas na rede em função da taxa de adsorção  $y$ .

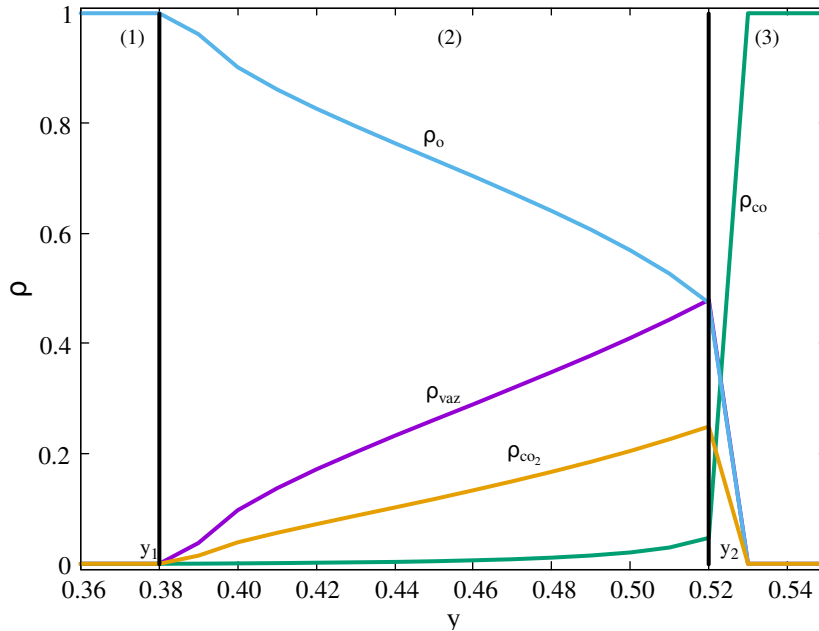


Figura extraída da referência [7].

Métodos analíticos [8] e simulações de Monte Carlo, mostram que a primeira transição do estado envenenado por oxigênio para o estado ativo, é contínua, ou seja, é uma transição de fase de segunda ordem, e ocorre a partir da taxa crítica  $y_1 = 0,387$ . Já a transição do estado ativo para o estado envenenado por  $CO$ , é descontínua, ou seja, é uma transição de fase de primeira ordem, e ocorre a partir da taxa crítica  $y_2 = 0,520$  [6].

## 4.2 O modelo tipo ZGB dependente da temperatura

Em sistemas reais, as espécies interagem na forma gasosa e quando adsorvidas na superfície catalítica. Observa-se também que as espécies adsorvidas se difundem [28, 38] e que com o aumento da temperatura da superfície ocorre a dessorção [34, 29], ou seja, a superfície ejeta a espécie adsorvida. No modelo ZGB as espécies adsorvidas na rede não interagem entre si. Em outras palavras, é um modelo muito idealizado da reação  $CO-O_2$  e que seleciona apenas as regras de adsorção dessa reação e a oxidação da molécula de  $CO$ . Além disso, quando um sistema descrito pelas regras desse modelo se torna envenenado por moléculas de  $CO$ , nenhum evento ocorre mais. Nossa proposta é iniciar as simulações nesta configuração, ou seja, com a superfície catalítica saturada por  $CO$ . Em seguida, construir a densidade de estados  $g(E)$ , analisar o comportamento de algumas propriedades termodinâmicas num dado intervalo de temperatura, com a expectativa de visualizar algum tipo de transição de fase, e reproduzir alguns resultados experimentais. Conforme detalharemos a seguir, em nosso modelo mantivemos as regras do modelo ZGB com algumas modificações, consideramos interações atrativas entre as moléculas de monóxido de carbono ( $CO-CO$ ) e entre os átomos de oxigênios ( $O-O$ ), sempre que estas espécies são primeiras vizinhas adsorvidas na superfície catalítica, e o fenômeno de dessorção das espécies.

As moléculas de monóxido de carbono são polares e, quando muito próximas, interagem atrativamente por meio da chamada interação dipolo-dipolo. Já a interação atrativa entre os átomos de oxigênio muito próximos é via a dipolo induzido-dipolo induzido, sendo a magnitude desta última interação menor que a primeira [35]. A hamiltoniana que descreve tais interações entre as espécies adsorvidas em sítios primeiros vizinhos da superfície catalítica é dada por [9]

$$H = -w_{CO} \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{CO,s_i} \delta_{CO,s_j} - w_O \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{O,s_i} \delta_{O,s_j} \quad (4.4)$$

onde  $w_{CO}$  e  $w_O$  são constantes positivas de interações, a soma  $\sum_{\langle ij \rangle}$  é realizada sobre todos os pares de primeiros vizinhos ( $s_i$  e  $s_j$ ) e as deltas de Kronecker (por exemplo,  $\delta_{CO,s_j}$ ) assumindo valores +1 e 0.

Para ilustrar como é realizada essa soma, consideremos uma parte da rede quadrada com uma dada espécie adsorvida no sítio  $s_0$ . Seus quatro primeiros vizinhos são  $s_1, s_2, s_3$  e  $s_4$ , conforme mostra a Figura 4.2. Desse modo, a energia de interação  $E$  da espécie adsorvida em  $s_0$  com seus quatro primeiros vizinhos é

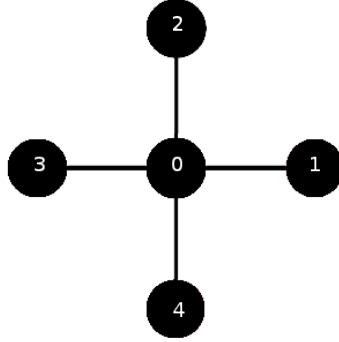
$$E = -w_{CO} [\delta_{CO,s_0} \delta_{CO,s_1} + \delta_{CO,s_0} \delta_{CO,s_2} + \delta_{CO,s_0} \delta_{CO,s_3} + \delta_{CO,s_0} \delta_{CO,s_4}]. \quad (4.5)$$

Vamos supor que todas as espécies adsorvidas nos sítios  $s_1, s_2, s_3$  e  $s_4$ , são moléculas de  $CO$  (esferas pretas), então a Eq.(4.5) se torna

$$E = -w_{CO}[\delta_{CO,CO}\delta_{CO,CO} + \delta_{CO,CO}\delta_{CO,CO} + \delta_{CO,CO}\delta_{CO,CO} + \delta_{CO,CO}\delta_{CO,CO}]. \quad (4.6)$$

Os índices são iguais e as deltas de Kronecker assumem valores unitários ( $\delta_{CO,CO} = 1$ ) e a energia de interação do  $CO$  adsorvido em  $s_0$  com os seus quatro primeiros vizinhos é  $E = -4 J$ . Se, por exemplo, o sítio  $s_1$  estivesse vazio ( $s_1 = V$ ), o primeiro termo da Eq.(4.6) assumiria a forma  $\delta_{CO,CO}\delta_{CO,V}$ . Uma vez que  $\delta_{CO,V} = 0$ , pois os índices são diferentes, essa contribuição energética é nula ou  $\delta_{CO,CO}\delta_{CO,V} = 0$  e obteríamos  $E = -3 J$ .

Figura 4.2: Primeiros vizinhos de uma dada espécie adsorvida no sítio  $s_0$ .



Em nosso modelo, cada sítio da rede pode estar em três estados:  $CO$ ,  $O$  e vazio, os quais chamamos de estados 1, 2 e 3, respectivamente. Para gerar uma nova configuração escolhemos um sítio arbitrariamente e propomos que o estado daquele sítio seja alterado com igual probabilidade para um dos outros dois. A seguir descrevemos como realizamos essa proposta de troca de estado do sítio.

Para que as adsorções de moléculas de  $CO$  e  $O_2$  ocorram, seguindo as regras do modelo ZGB descritas pelas Eq.(4.1) e Eq.(4.2), são necessários apenas sítios vazios, caso contrário a tentativa falha. Em nosso modelo, iniciando com a tentativa de adsorver uma molécula de  $CO$ , o sítio escolhido aleatoriamente pode estar vazio (estado 1) ou não (podendo estar no estado 2, por exemplo). Caso esteja vazio, a molécula de  $CO$  é imediatamente adsorvida na rede (Eq.(4.1)). Caso contrário, retiramos a espécie que está adsorvida no sítio (fenômeno de dessorção) e depositamos a molécula de  $CO$ . Se houver um átomo de oxigênio na vizinhança deste  $CO$  (ou algum sítio primeiro vizinho no estado 2), uma molécula de  $CO_2$  é imediatamente produzida e dois sítios vazios surgem na rede (ou os sítios vizinhos assumem o estado 3), conforme a Eq.(4.3). Se mais de um oxigênio é encontrado na vizinhança deste  $CO$ , um destes átomos é escolhido aleatoriamente e, em seguida, a reação entre eles toma lugar. Se não houver nenhum átomo de  $O$ , a molécula permanece adsorvida (o sítio assume o estado 1), podendo posteriormente sair da rede ou por reação ou por dessorção.

Na tentativa de adsorver uma molécula de oxigênio, em nosso modelo, procedemos como a seguir; um sítio é escolhido aleatoriamente, podendo estar vazio ou não. Supondo que esteja vazio, procuramos por um outro sítio primeiro vizinho e vazio. Caso seja encontrado, imediatamente a molécula de  $O_2$  é dissociada em dois átomos de oxigênio e ambos são adsorvidos (ou ambos os sítios assumirão o estado 2), conforme mostra Eq.(4.2). Se o sítio escolhido estiver ocupado, retiramos a espécie adsorvida no sítio (fenômeno de dessorção) e procuramos por um sítio vazio primeiro vizinho. Caso se encontrado, depositamos os dois átomos na rede. A seguir, se houver moléculas de  $CO$  na vizinhança destes átomos, reações entre eles ocorrerão cujo o produto é a produção de duas moléculas de  $CO_2$  e o surgimento de quatro sítios vazios (ou os quatro sítios assumirão o estado 3). Se houver mais de uma molécula na vizinhança destes átomos, duas moléculas de  $CO$  são escolhidas aleatoriamente para reagir com cada átomo de  $O$ . Se não há moléculas de  $CO$ , os dois átomos permanecem fixos na rede, podendo depois sair ou por reações ou por dessorções. É importante destacar que pode ocorrer também reação apenas entre um átomo e uma molécula. Consequentemente, teremos a produção de uma molécula de  $CO_2$  e o surgimento de dois sítios vazios na rede.

Em resumo, desejamos simular um sistema catalítico real, adicionando alguns itens que estão presentes neste tipo de sistema, ou seja, (i) o efeito da temperatura; (ii) interações entre as espécies adsorvidas ( $CO-CO$  e  $O-O$ ); (iii) dessorção (ou retirada) de uma dada espécie adsorvida na rede, podendo ser uma molécula de  $CO$  ou um átomo de oxigênio, em especial a de  $CO$ , devido extensivos estudos experimentais; (iv) adsorção de moléculas de  $O_2$  e de  $CO$  e (v) oxidação da molécula de  $CO$ , onde os últimos dois itens são baseados nas regras do modelo ZGB.

# Capítulo 5

## Resultados e discussões

Para estudar o sistema catalítico proposto baseado nas regras do modelo ZGB, realizamos simulações em redes quadradas de lados  $L = 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56$  e  $64$ . Seguindo essa ordem, realizamos o seguinte número de simulações independentes:  $24, 24, 20, 20, 20, 16, 16$  e  $16$ , respectivamente. Nessas simulações, empregamos diferentes números aleatórios para obtenção de diferentes dados para calcularmos as médias e os desvios padrões.

### 5.1 As energias mínimas e máximas do sistema

Em nossas simulações, atribuímos valores  $5$  e  $2$  para as constantes de interação entre as moléculas  $CO-CO$  e entre os átomos  $O-O$ , isto é,  $w_{CO} = 5$  e  $w_O = 2$ . Escolhemos valores inteiros para facilitar nossas simulações. Entretanto, os valores de interesse são  $w_{CO} = 1$  e  $w_O = 0,4$ , onde dividimos por  $5$ . Essa escolha mantém a ordem de magnitude de interação descrita anteriormente, isto é, que a magnitude da energia de interação entre as moléculas de  $CO-CO$  (dipolo permanente-dipolo permanente) é maior que a entre os átomos de oxigênio  $O-O$  (dipolo induzido-dipolo induzido).

O sistema possui energia mínima  $E_{min}$  (energia do estado fundamental) quando a rede está totalmente preenchida por moléculas de  $CO$ . O valor dessa energia é dado pela soma de todas as interações em que cada molécula realiza com àquelas adsorvidas em sítios primeiros vizinhos. Cada espécie interage apenas uma vez com seu primeiro vizinho. Desse modo, devemos ter cuidado em não contar interações duas vezes. Com o uso das condições periódicas de contorno, empregadas de modo que cada espécie (molécula de  $CO$  ou átomo de  $O$ ) tenha o mesmo número de vizinhos, temos que a energia mínima é

$$E_{min} = -2w_{CO}L^2 = -10L^2.$$

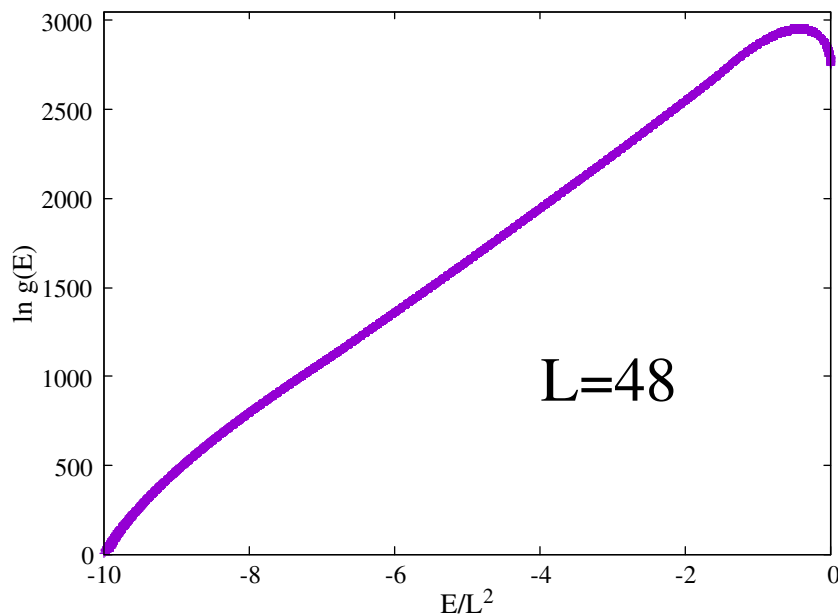
A energia máxima é quando o sistema está completamente vazio ou preenchido por átomos de oxigênio e/ou moléculas de  $CO$  circundadas de sítios vazios, sendo nulo o seu valor para essas configurações. Desse modo, realizamos a caminhada aleatória no espaço

da energia, para a construção da densidade de estados, entre essas energias mínima e máxima.

## 5.2 Entropia e número de partículas

A Figura 5.1 ilustra o comportamento do logaritmo da densidade de estados em função da energia total da rede quadrada de lado  $L = 48$ . Em nossas simulações, consideramos o valor da constante de Boltzmann como sendo igual a um,  $k_B = 1$ . Portanto, esse gráfico corresponde também à entropia do sistema. No estado fundamental, ou seja, aquele em que o sistema está completamente preenchido por moléculas de  $CO$ , a configuração é única, a energia é mínima (correspondendo à energia do estado fundamental) e o logaritmo dessa configuração é nulo. À medida em que a energia do sistema aumenta, vemos que o número de configurações possíveis que o sistema pode assumir para cada energia, aumenta também.

Figura 5.1: Entropia em função da energia total da rede quadrada de lado  $L = 48$ .



Podemos observar que quando a energia do sistema assume valores maiores que  $-8 J$  e se estendendo até àqueles menores que  $-2 J$ , o comportamento da entropia é aproximadamente linear ou uma reta crescente. A inclinação dessa reta é constante e corresponde ao inverso da temperatura, pois a taxa de variação da entropia com respeito à energia é exatamente o inverso da temperatura, ou seja,

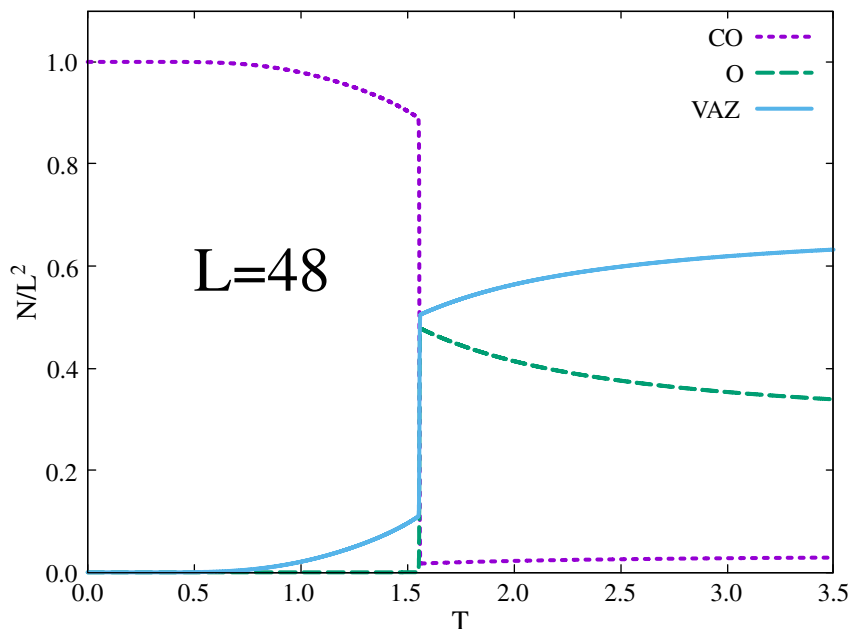
$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial \ln g(E)}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}. \quad (5.1)$$

Essa informação já é uma primeira evidência de que o sistema catalítico está sofrendo uma

transição de fase de primeira ordem, e que existe um calor latente associado e necessário para mudar a fase do sistema.

A Figura 5.2 ilustra o comportamento do número de partículas em função da temperatura da rede quadrada de lado  $L = 48$ . Podemos observar que, em baixas temperaturas, temos um sistema completamente envenenado por  $CO$ , ou seja, em que todos os sítios da rede estão preenchidos com moléculas de  $CO$ . Aumentando a temperatura, o número de sítios vazios vai aumentando, enquanto os átomos de oxigênio não conseguem entrar na superfície. O fato de não ter átomos de oxigênio ainda na rede é devido a necessidade de uma região maior (ou mais sítios vizinhos vazios) sobre a superfície para que as adsorções ocorram.

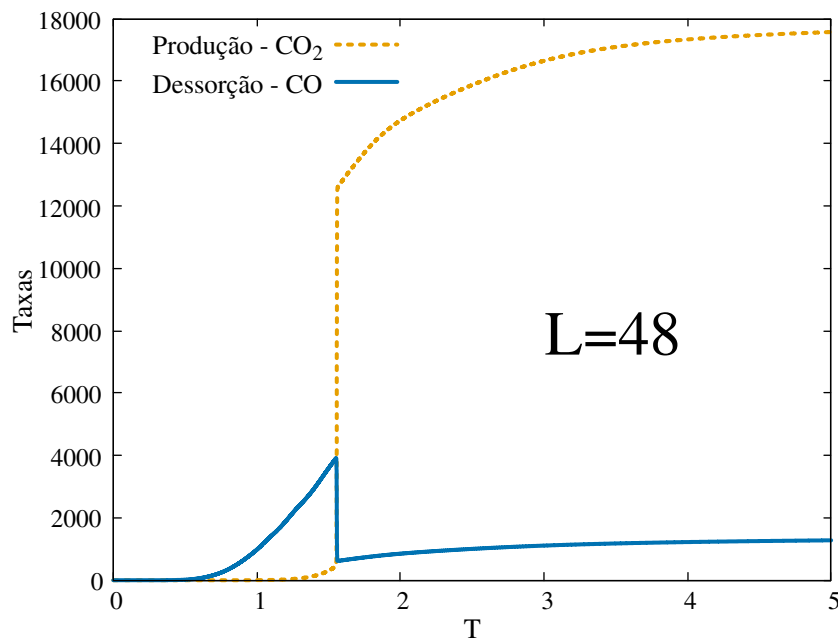
Figura 5.2: Comportamento do número de partículas em função da temperatura da rede quadrada de lado  $L = 48$ .



O fenômeno de saída das moléculas de  $CO$  da rede com o aumento da temperatura é chamado de dessorção, conforme ilustrado pela curva azul na Figura 5.3. Vemos que ele aumenta até atingir um valor máximo numa temperatura muito próxima da temperatura de transição. Na temperatura de transição, a dessorção decresce abruptamente e, em seguida, é praticamente constante com o aumento da temperatura. Podemos observar também que antes da temperatura de transição, há a formação de moléculas de dióxido de carbono  $CO_2$ , conforme ilustrado pela curva laranja tracejada na Figura 5.3. Na temperatura de transição, ocorre um aumento abrupto na formação de  $CO_2$ , o que equivale dizer que muitos átomos de oxigênio estão sendo adsorvidos em sítios vizinhos ocupados por moléculas de  $CO$ , o que inicia o processo em larga escala. Em seguida, quando a temperatura do sistema atinge valores maiores que a temperatura de transição, as entradas e saídas (seja por reações ou dessorções) das espécies, tendem a valores constantes. Esse

regime estacionário se deve à quantidade de sítios vazios disponíveis, permitindo que eventos ocorram com grande facilidade. Os sítios vazios também são responsáveis por acelerar a reação entre  $CO-O$ , fazendo deles o componente principal do nosso catalisador. Ainda sobre a Figura 5.3, um fato interessante que ela ilustra é a saída das moléculas de monóxido de carbono ser muito maior por reação com os átomos de oxigênio do que por dessorção.

Figura 5.3: Taxas de dessorção e oxidação de  $CO$  em função da temperatura da rede quadrada de lado  $L = 48$ .



Nas simulações, toda vez que um átomo de oxigênio e uma molécula de  $CO$  eram primeiros vizinhos, somamos uma produção de  $CO_2$ . Desse modo, para cada nível de energia permitido ao sistema, há uma quantidade de moléculas  $CO_2$  que foi produzida. Como o sistema assume a mesma energia diversas vezes (porém, com diferentes configurações associadas à essa energia), obtivemos uma média microcanônica das moléculas de  $CO_2$  somando a quantidade de  $CO_2$  produzida naquele nível de energia dividida pelo número de vezes que o sistema assumiu aquela energia. De modo análogo, toda vez que a molécula de  $CO$  era extraída da superfície, uma dessorção de  $CO$  era contabilizada. Assim, para cada nível de energia permitido ao sistema, há uma quantidade de moléculas de  $CO$  que deixaram a superfície (fenômeno de dessorção) e, portanto, uma média microcanônica para a dessorção de moléculas de  $CO$  foi construída. Assim, chamamos de taxas de produção de  $CO_2$  e de dessorção de  $CO$  (ilustradas na Figura 5.3), a média canônica destas quantidades.

### 5.3 Energia e calor específico

A Figura 5.4 ilustra o comportamento da energia total do sistema em função da temperatura da rede quadrada de lado  $L = 48$ . Vemos que a energia cresce suavemente com o aumento da temperatura. Esse aumento é devido a dessorção de  $CO$ . Quando a temperatura do sistema atinge a temperatura de transição, vemos que a energia aumenta abruptamente, o que é equivalente dizer que muitas moléculas de  $CO$ , as quais interagem mais fortemente, estão saindo da rede por dessorção e mais ainda por reação com a entrada de átomo de oxigênio. Em seguida, com o aumento da temperatura, ela tende a um valor quase constante.

O comportamento do calor específico da rede quadrada de lado  $L = 48$  em função da temperatura está ilustrado na Figura 5.5. Resultados encontrados na literatura [40], nos informam que esse comportamento é típico de um sistema sofrendo uma transição de fase de primeira ordem. Em outras palavras, a variação abrupta dessa grandeza num curto intervalo de temperatura é uma evidência de uma transição de fase de primeira ordem. A partir da temperatura na qual o calor específico assume um valor máximo, podemos ver que o sistema muda de fase completamente. A esta temperatura chamamos de temperatura de transição. Além disso, quando exibidos num mesmo gráfico, observa-se que os máximos do calor específico de diferentes tamanhos de redes aumentam e as temperaturas nas quais ocorrem estes máximos são muito próximas [40]. A inserção na Figura 5.5 ilustra essa afirmação, onde usamos os calores específicos das redes quadradas de lados  $L = 32, 40$  e  $52$ .

Figura 5.4: Energia total do sistema em função da temperatura da rede quadrada de lado  $L = 48$ .

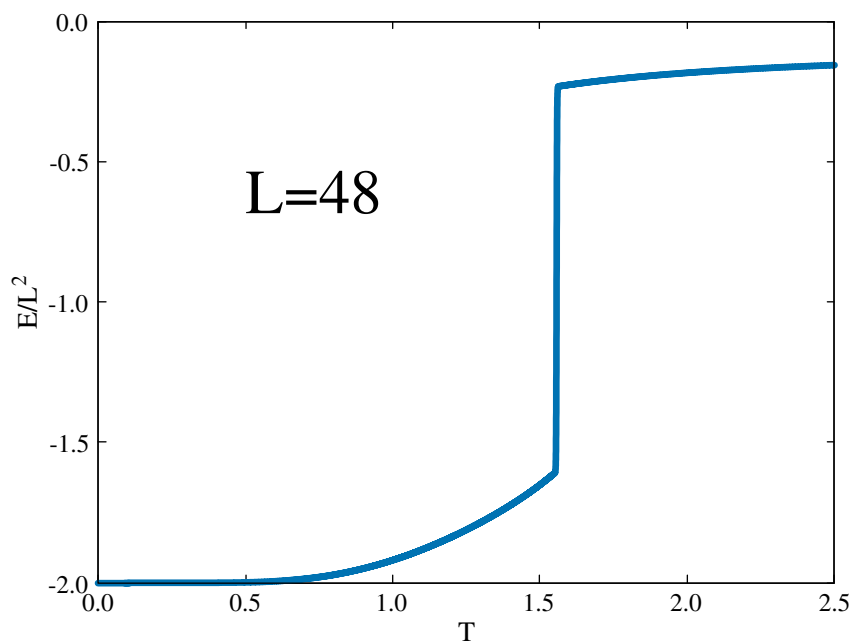
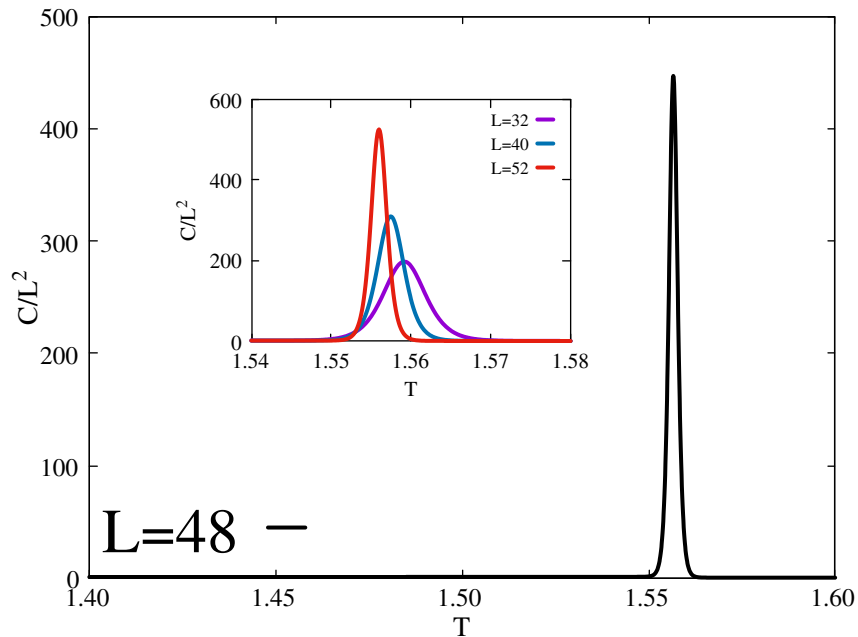


Figura 5.5: Calor específico em função da temperatura das redes quadradas de lados  $L = 32, 40, 48$  e  $52$ .



## 5.4 Susceptibilidade do tipo CO

Ao analisar novamente o comportamento do número de partículas de monóxido de carbono na rede e comparar com a magnetização de um sistema magnético, vemos que seus comportamentos são análogos. Desse modo, ficamos motivados a calcular a grandeza que denominamos de susceptibilidade do tipo  $CO$ .

Para sistemas magnéticos, a susceptibilidade magnética é calculada por meio da expressão

$$\chi_m = \frac{\langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle}{T}, \quad (5.2)$$

sendo  $m$  a magnetização do sistema. Calculamos a susceptibilidade do tipo  $CO$  de forma análoga, ou seja

$$\chi_{CO} = \frac{\langle (n_{CO} - \langle n_{CO} \rangle)^2 \rangle}{T}, \quad (5.3)$$

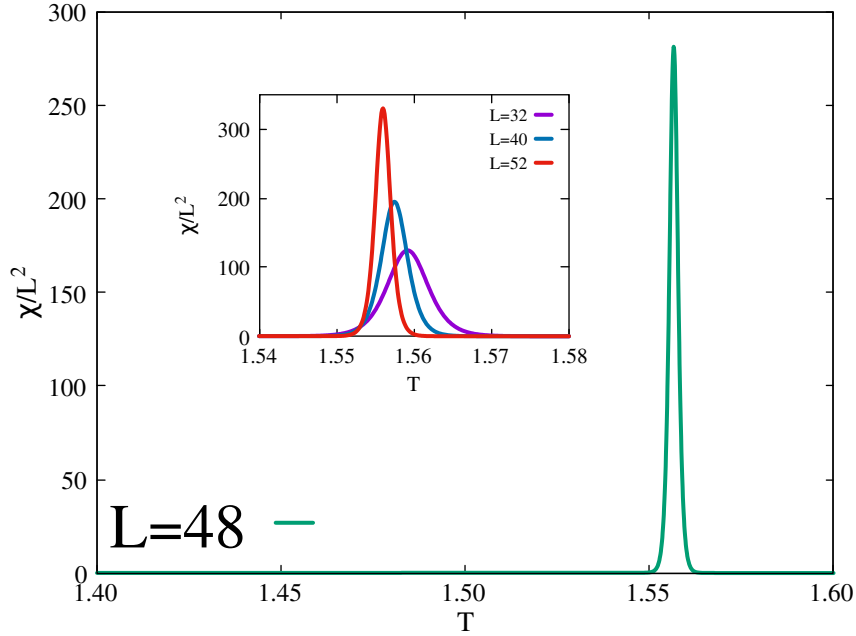
sendo  $n_{CO}$  o número de partículas da espécie  $CO$ . A Figura 5.6 ilustra o comportamento dessa grandeza em função da temperatura, obtida usando a rede quadrada de lado  $L = 48$ . Podemos ver que, assim como o calor específico, a susceptibilidade apresenta uma variação muito abrupta num intervalo de temperatura muito curto. Numa transição de fase de primeira ordem, a susceptibilidade magnética também assume o mesmo comportamento [40], conseqüentemente, temos mais uma evidência por meio da susceptibilidade do tipo  $CO$  de que o nosso sistema está sofrendo uma transição de fase de primeira ordem. Com a temperatura na qual a susceptibilidade do tipo  $CO$  assume o valor máximo, temos

também a temperatura de transição.

A susceptibilidade do tipo  $CO$  mensura a taxa de variação do número de monóxidos de carbono  $CO$  com a temperatura. Conseqüentemente, um máximo agudo num curto intervalo de temperatura corresponde a uma alta variação de partículas de  $CO$ . Isso de fato ocorre à medida que nos aproximamos da temperatura de transição. Portanto, antes da temperatura de transição, o sistema está susceptível a perder moléculas de  $CO$  (fenômeno de dessorção) e, exatamente na temperatura de transição e após ela, susceptível a reagir com a entrada de átomos de oxigênio (oxidação de  $CO$ ).

Quando as susceptibilidades de diferentes redes são exibidas num mesmo gráfico, os valores máximos dessas grandezas também aumentam e as temperaturas onde ocorrem estes máximos são muito próximas. A inserção na Figura 5.6 ilustra esse comportamento.

Figura 5.6: Susceptibilidade do tipo  $CO$  em função da temperatura das redes quadradas de lados  $L = 32, 40, 48$  e  $52$ .



## 5.5 Cumulantes de quarta ordem da energia e do tipo $CO$

Da analogia do número de partículas  $n_{CO}$  com a magnetização, podemos também definir o cumulante de quarta ordem para o número de partículas  $CO$

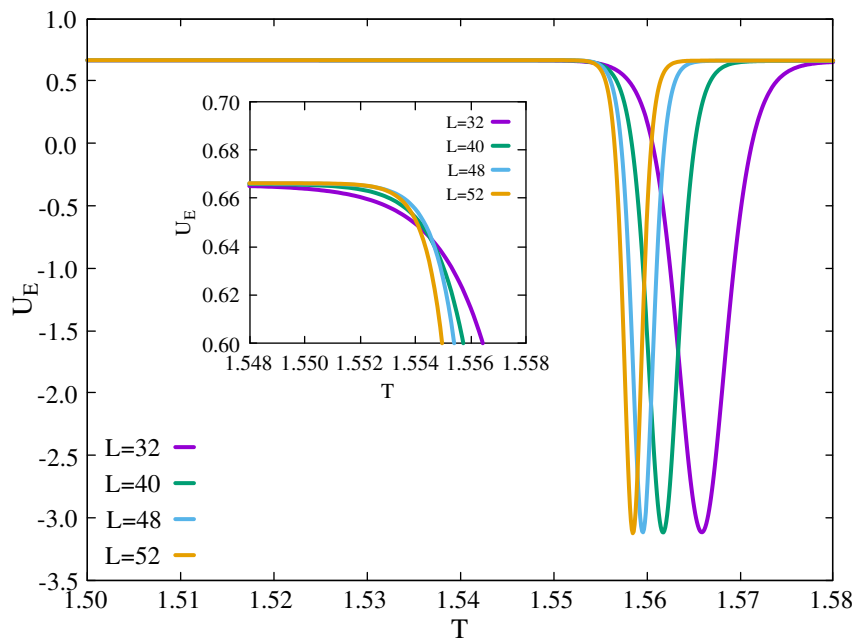
$$U_{n_{CO}} = 1 - \frac{\langle n_{CO}^4 \rangle_L}{3 \langle n_{CO}^2 \rangle_L^2}, \quad (5.4)$$

que é mais um parâmetro para a identificar a transição que o nosso sistema sofre.

Conforme apresentado no Capítulo 3, em uma transição de fase de primeira ordem o

cumulante de quarta ordem da energia apresenta um mínimo que, conforme aumenta-se o tamanho da rede, diminui. A partir da analogia com o caso magnético, esperamos também que o cumulante do número de partículas comporte-se do mesmo modo. Nas Figuras 5.7 e 5.8 ilustramos essa afirmação usando esses cumulantes dos tamanhos  $L = 32, 40, 48$  e  $52$ . É interessante notar que as curvas nestas figuras se cruzam aproximadamente em um mesmo ponto compreendido entre as temperaturas  $1,554$  e  $1,556 w_{CO}/k_B$ . A inserção nas figuras é uma ilustração desse fato. É exatamente próxima à essa região de cruzamento que se encontra a temperatura de transição da rede infinita, cujo valor será estimado a seguir.

Figura 5.7: Cumulante de quarta ordem da energia em função da temperatura das redes quadradas de lados  $L = 32, 40, 48$  e  $52$ .



## 5.6 Distribuição de probabilidades e calor latente de transição

A Figura 5.9 ilustra o comportamento da distribuição de probabilidades em função da energia na temperatura de transição  $T_C = 1,55661 w_{CO}/k_B$  da rede de lado  $L = 48$ . Observe que ela possui dois valores máximos (ou picos) em diferentes energias. O primeiro máximo, refere-se ao sistema na fase ordenada, enquanto que o segundo representa o sistema na fase desordenada. Por fase ordenada, nos referimos a um sistema quase que completamente preenchido por moléculas de  $CO$ , enquanto que a desordenada, nos referimos ao sistema, em que os sítios que o compõe estão ocupados ora por átomos de  $O$  e moléculas de  $CO$  sem primeiros vizinhos ou estão vazios. Desse modo, em uma transição de primeira ordem, na temperatura de transição, existe uma coexistência das fases

ordenada e desordenada.

Figura 5.8: Cumulante de quarta ordem do número de  $CO$  em função da temperatura das redes quadradas de lados  $L = 32, 40, 48$  e  $52$ .

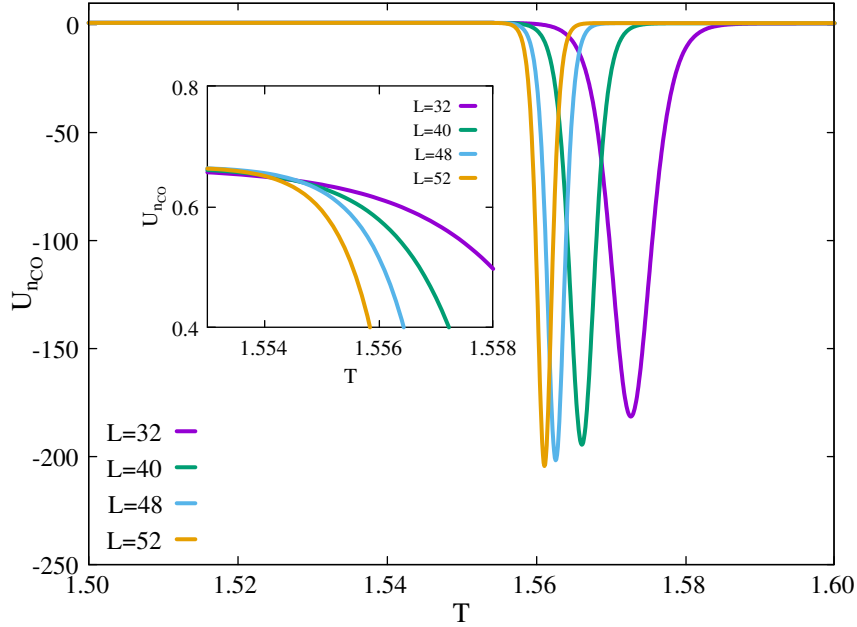
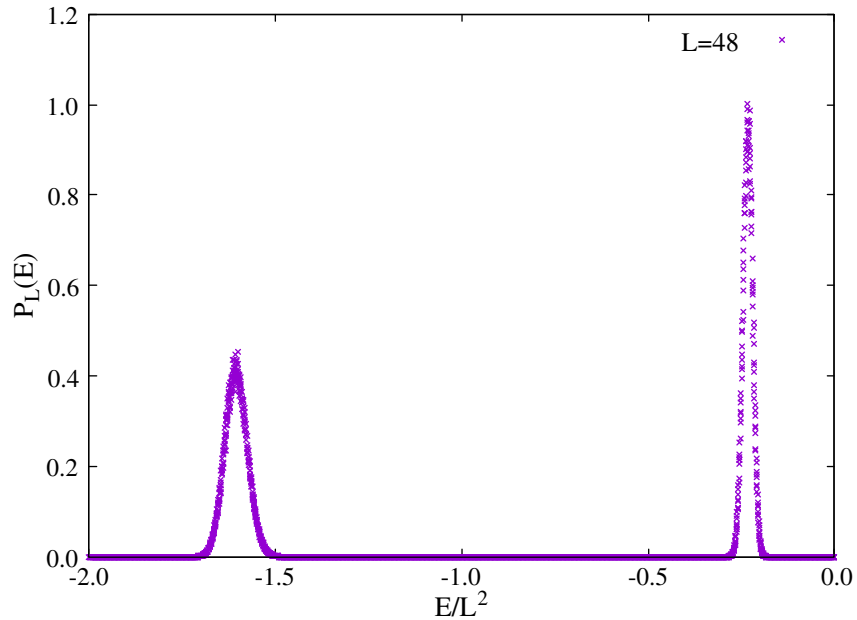


Figura 5.9: Comportamento da distribuição de probabilidades na temperatura de transição da rede quadrada de lado  $L = 48$ .



A partir das energias nas quais ocorrem os dois maiores máximos, podemos extrair o calor latente de transição, que é dado pela diferença entre essas energias. Desse modo, ao computar o calor latente para todas as redes quadradas  $\Delta E(L)$ , construímos a Figura 5.10 usando a lei de escala dada pela Eq.(3.20). A interseção da reta de ajuste dos dados

(reta vermelha) com o eixo  $\Delta E(L)/L^2$  fornece o calor latente de transição da rede infinita, cujo valor numérico é  $6,905(20) J$ .

Figura 5.10: Determinação do calor latente de transição da rede infinita. O valor do ponto de interseção da reta de ajuste com o eixo vertical,  $\Delta E_\infty = 6,905(20) J$ .

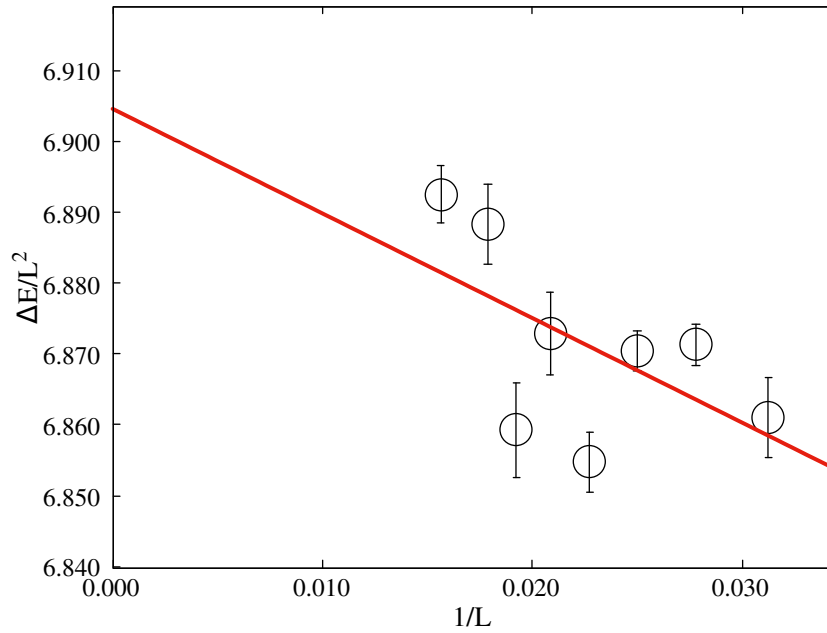
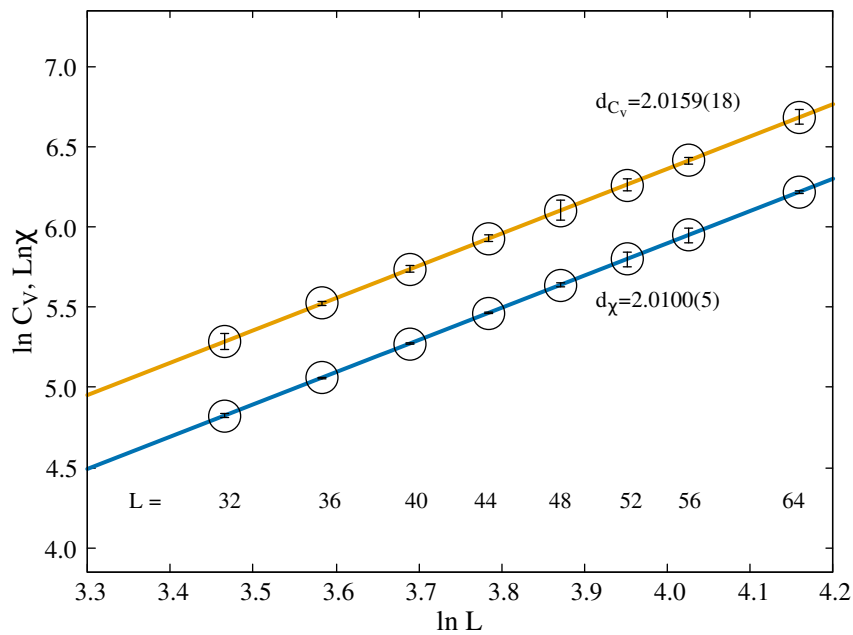


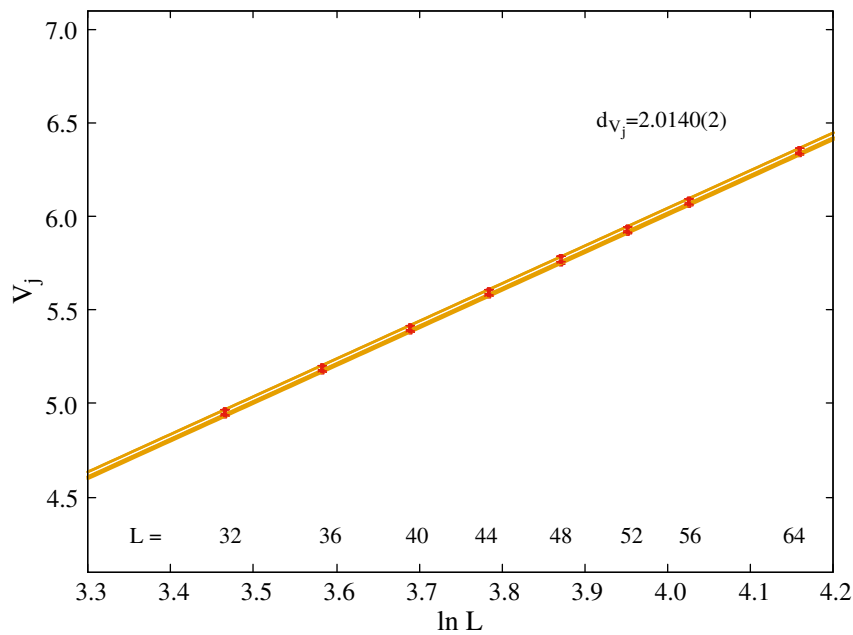
Figura 5.11: Confirmação de que a transição é de primeira ordem. Os coeficientes angulares das retas laranja e azul representam, respectivamente,  $d_{C_v}$  e  $d_\chi$ .



## 5.7 A ordem da transição

As evidências obtidas através dos máximos agudos do calor específico e da susceptibilidade na temperatura de transição, das áreas iguais sob a curva da distribuição de probabilidades na temperatura de transição, e dos mínimos dos cumulantes de quarta ordem da energia e do número de partículas do tipo  $CO$  que aumentam com o tamanho da rede, indicam, conforme encontramos na literatura, que o nosso sistema está sofrendo uma transição de fase de primeira ordem. Para confirmar que realmente é esse o tipo de transição, usamos a teoria de escala de tamanho finito, que nos permite extrair informações das grandezas termodinâmicas na região de transição de redes finitas e, por extrapolação, da rede infinita. Se as razões entre os expoentes críticos e a razão  $1/\nu$  são aproximadamente iguais à dimensão  $d$  do sistema, a transição de fase é de primeira ordem.

Figura 5.12: Confirmação de que a transição é de primeira ordem. A média dos coeficientes angulares das retas correspondem à  $d_{V_j}$ .



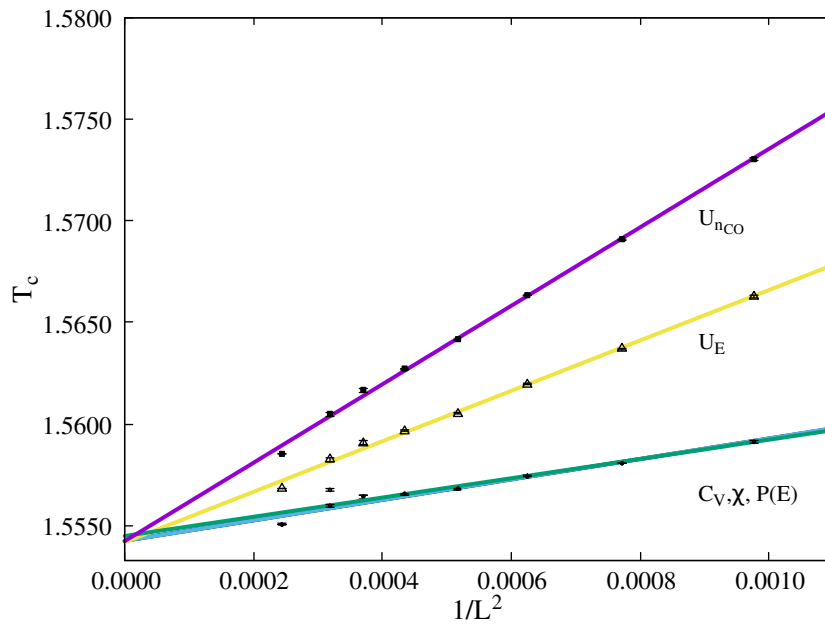
Após calcular os máximos do calor específico, susceptibilidade do tipo  $CO$  e as quantidades  $V_j$  para todas as redes, obtivemos as médias e os desvios padrões dessas grandezas obtidas a partir do número de simulações independentes para cada uma delas. Em seguida, calculamos o logaritmo das leis de escalas que descrevem as duas primeiras grandezas (Eq.(3.5) e Eq.(3.4)). Nesse contexto, as três grandezas são funções do logaritmo do lado da rede  $\ln L$ . Assim, construímos as Figuras 5.11 e 5.12. Os coeficientes angulares que representam, respectivamente,  $\alpha/\nu$ ,  $\gamma/\nu$  e  $1/\nu$ , são aproximadamente iguais à dimensão do sistema. Desse modo, seguindo a ordem acima, empregamos as seguintes notações para representar as dimensões do sistema quando usamos os máximos das grandezas calor específico, susceptibilidade do tipo  $CO$  e as quantidades  $V_j$ ;  $d_{C_v} = 2,0159(18)$ ,  $d_\chi = 2,0100(5)$

e  $d_{V_j} = 2,0140(2)$ .

A melhor estimativa produzida para a dimensionalidade do sistema é por meio da média de  $d_{C_v}$ ,  $d_{\chi}$  e  $d_{V_j}$ . Assim, denotando por  $d_{C_v, \chi, V_j}$  esse valor médio, escrevemos

$$d_{C_v, \chi, V_j} = 2,0133(13).$$

Figura 5.13: Estimativa da temperatura de transição. A médias das interseções das retas de ajustes dos dados das grandezas citadas forneceram  $T_C = 1,554296(48) w_{CO}/k_B$ .



## 5.8 A temperatura de transição

A partir das temperaturas nas quais (i) o calor específico e a susceptibilidade do tipo *CO* assumem seus valores máximos, (ii) os cumulantes assumem seus valores mínimos e (iii) as áreas sob a curva da distribuição de probabilidades apresentam valores iguais, é possível extrair a temperatura de transição  $T_C$  da rede infinita ( $L \rightarrow \infty$ ) seguindo a lei de escala dada pela Eq.(3.15). Novamente, obtivemos as médias e os desvios padrões para essas temperaturas correspondentes a cada grandeza, a partir do número de simulações independentes para cada rede quadrada.

Graficamente os valores estimados de  $T_C$  são obtidos pelos pontos de interseções das retas de ajustes lineares dos dados com o eixo vertical, conforme ilustra a Figura 5.13. Os valores das interseções de cada grandeza estão expressos na Tabela 5.1. Na última linha da coluna das temperaturas está o valor da média destas, constituindo assim a melhor estimativa da temperatura de transição da rede infinita.

Tabela 5.1: Estimativas das temperaturas de transição e coeficientes lineares das retas.

Grandeza	$T_c$	Coefficiente angular
$C_V$	1,55425(20)	5,03(34)
$\chi$	1,55424(20)	5,04(34)
$P(E)$	1,55418(19)	4,73(59)
$U_E$	1,55448(34)	12,40(33)
$U_{nCO}$	1,55423(20)	19,29(34)
	1,554296(48)	

As retas de ajustes das temperaturas dos dados do calor específico, susceptibilidade do tipo  $CO$  e da distribuição de probabilidades são muito próximas na Figura 5.13, onde as três retas praticamente se sobrepõem. Vemos que os coeficientes angulares destas retas, embora muito próximos, assumem valores diferentes. Portanto, o que temos na verdade são cinco retas.

A proximidade dos pontos obtidos a partir das grandezas calor específico (curva preta) e da susceptibilidade do tipo  $CO$  (curva verde), se deve aos seus máximos ocorrerem em temperaturas muito próximas, como ilustra a Figura 5.14 usando estas grandezas da rede quadrada de lado  $L = 48$ .

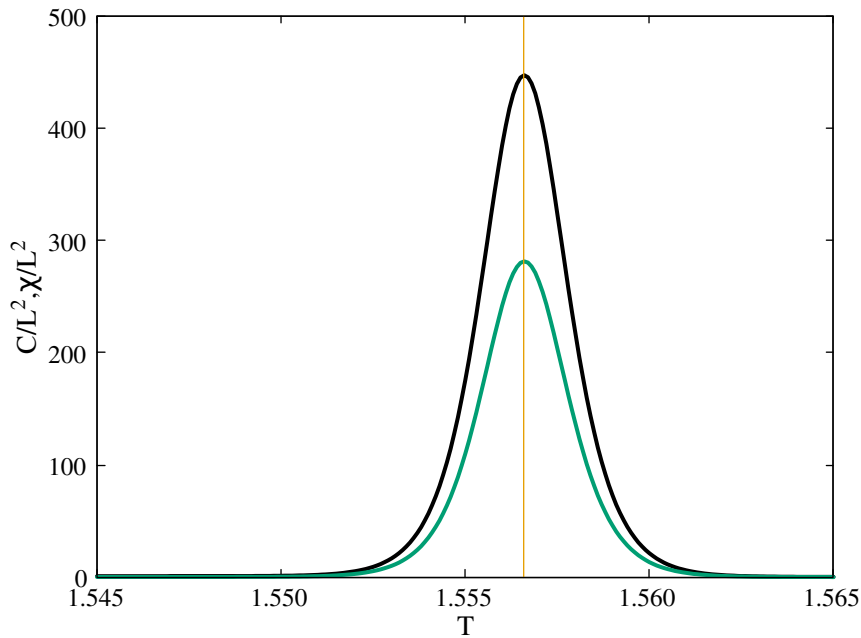


Figura 5.14: Os máximos do calor específico e da susceptibilidade ocorrem, respectivamente, em  $T_C = 1,55660 w_{CO}/k_B$  e  $1,55661 w_{CO}/k_B$ .

# Capítulo 6

## Conclusões e estudos futuros

Aplicamos o método de Wang-Landau em um sistema catalítico muito semelhante ao modelo ZGB, porém, com interações entre  $CO-CO$  e  $O-O$ , com as primeiras mais intensas que as segundas. Estudamos o efeito da temperatura sobre esse sistema e monitoramos o número de partículas no sistema, a oxidação e a dessorção de  $CO$ , motivados por evidências experimentais [29, 33]. Em superfícies catalíticas reais, os dois últimos fenômenos ocorrem com o aumento da temperatura. Entretanto, reações de gases nocivos (como o  $CO$ ) sobre estas superfícies com outras substâncias ali presentes e cujo o produto seja gases menos nocivos, é o que mais se deseja para um sistema catalítico. Portanto, embora o nosso sistema catalítico ainda seja muito simples, reproduz o envenenamento por  $CO$ , a dessorção e apresenta um comportamento que se deseja para um sistema real, ou seja, produz um gás menos nocivo, que em nosso sistema é o dióxido de carbono  $CO_2$ .

Analisamos o comportamento de algumas grandezas termodinâmicas e encontramos evidências de que o sistema sofre uma transição de fase de primeira ordem. Para confirmar tais evidências, realizamos uma análise de escala de tamanho finito, onde verificamos que as razões entre os expoentes críticos  $\gamma/\nu$ ,  $\alpha/\nu$  e a razão  $1/\nu$  são aproximadamente iguais à dimensionalidade do sistema, cuja melhor estimativa foi  $d_{C_v, \chi, V_j} = 2,0133(13)$ . Obtivemos cinco formas de determinar a temperatura de transição da rede infinita, usando as temperaturas dos (i) máximos do calor específico, (ii) máximos da susceptibilidade do tipo  $CO$ , (iii) mínimos dos cumulantes de quarta ordem de energia, (iv) mínimos dos cumulantes de quarta ordem do número de partículas do tipo  $CO$  e (v) da distribuição de probabilidades, cuja média final foi  $1,554296(48) w_{CO}/k_B$ . Nesta temperatura, átomos de  $O$  e as moléculas de  $CO$  reagem de forma muito abrupta resultando, portanto, numa taxa de produção de dióxido de carbono muito elevada e uma mudança significativa na forma do sistema.

Uma possibilidade de estudos futuros seria analisar o sistema com diferentes valores para parâmetros de interação  $w_{CO}$  e  $w_O$ .

# Bibliografia

- [1] LANDAU, D. P.; BINDER, K.. A Guide to Monte-Carlo Simulations in Statistical Physics, 3a ed., Cambridge University Press, Cambridge. 2009.
- [2] FERNANDES, H. A.; SILVA, R. DA; SANTOS, E. D., GOMES, P. F.; ARASHIRO, E. Alternative method to characterize continuous and discontinuous phase transitions in surface reaction models. Phys. Rev. E, 94, 022129, 2016.
- [3] METROPOLIS, N.; ULAM, S., J. Amer. Stat. Assoc. 44, 335. 1949.
- [4] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford. 1987.
- [5] GOUVEIA, R. Diagrama de fases, 2018. Disponível em <<https://www.todamateria.com.br/diagrama-de-fases/>>. Acesso em: 10 mar. 2019.
- [6] ZIFF, R. M.; GULARI, E.; BARSHAD, Y. Kinetic phase transitions in an irreversible surface-reaction model. Phys. Rev. Lett., v. 56, n. 24, p. 2553-2556, 1986.
- [7] SANTOS, E. D. Um estudo das propriedades críticas estáticas e dinâmicas do modelo ZGB via simulações Monte Carlo em tempo curtos. 2016. Monografia de conclusão de curso (Graduação em licenciatura em Física) - Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Goiás, Jataí-GO
- [8] MARRO, JOAQUIM; DICKMAN, RONALD. Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models, Cambridge University Press, 1999.
- [9] MRYGLOD, I. M.; BZOVSKA, I. S.; Effect of absorbed impurities on catalytic oxidation of *CO*: a lattice-gas model. Ukr. J. Phys. 2007. V. 52, N. 5.
- [10] ZHOU, C., SCHULTHESS, T.C., TORBRUGGE, S., LANDAU, D.P.: Wang-Landau algorithm for continuous models and joint density of states. Phys. Rev. Lett. 96, 120201 (2006)
- [11] WANG, FUGAO; LANDAU, D. P. Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram. Phy. Rev. E 64, 056101 (2001).
- [12] LANDAU, D. P.; TSAI, SHAN-HO; EXLER, M. A new approach to Monte Carlo simulations in statistical physics: Wang-Landau sampling. Am. J. Phys., vol. 72, n.10, 2004.

- [13] JAYASRI, D., SASTRY, V.S.S., MURTHY, K.P.N.: Wang-Landau Monte Carlo simulation of isotropic-nematic transition in liquid crystals. *Phys. Rev. E* 72, 036702 (2005).
- [14] VORONTSOV-VELYAMINOV, P. N.; LYUBARTSEV, A. P. Entropic sampling in the path integral Monte Carlo method. *J. Phys. A: Math. Gen.* v. 36, 685–693, 2003.
- [15] CAPARICA, A. A.; CUNHA-NETO, A. G., Wang-Landau sampling: Improving accuracy. *Phy. Rev. E* 85, 046702 (2012).
- [16] OLIVEIRA, M. J. *Termodinâmica*, 1 Ed., Editora Livraria da Física, 2005.
- [17] STANLEY, H. EUGENE. *Introduction to Phase Transitions And Critical Phenomenal*, Clarendon Press, 1971.
- [18] PAPON, PIERRE; LEBLOND, JACQUES; MEIJER, PAUL H.E. *The Physics of Phase Transitions - Concepts and Applications*, SPRINGER, 2006.
- [19] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo methods in statistical physics*, Clarendon Press Oxford, 1999.
- [20] IMRY, Y. Finite-size rounding of a first-order phase transition. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 21, p. 2042–2043, Mar 1980.
- [21] VOLLMAYR, K. et al. Finite size effects at thermally-driven first order phase transitions: A phenomenological theory of the order parameter distribution. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Springer, v. 91, n. 1, p. 113–125, 1993.
- [22] LEE, J.; KOSTERLITZ, J. Finite-size scaling and Monte Carlo simulations of first-order phase transitions. *Physical Review B*, APS, v. 43, n. 4, p. 3265, 1991.
- [23] BINDER, K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics, *Rep. Prog. Phys.* 60, 487.
- [24] BINDER, K.; HEERMANN, D. W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction*. 5 ed., Springer, 2010.
- [25] BINNEY, J. J.; DOWRICK, N. J.; FISHER, A. J.; NEWMAN, M. E. J. *The theory of Critical Phenomena - An Introduction to the Renormalization Group*. Clarendon Press Oxford, 1992.
- [26] HERBUT, IGOR. *A modern approach to critical phenomena*, Cambridge University Press, 2007.
- [27] PATHRIA, R. K. *Statistical Mechanics*, 2nd ed., Elsevier, 1996.
- [28] BAGNOLI, F.; SENTE, B.; DUMONT, M.; DAGONNIER, R.; Kinetic phase transitions in a surface reaction model with local interactions. *J.Chem. Phys.*, Vol. 94, No. 1, 1991.
- [29] Y. HANG HU and E. RUCKENSTEIN, Temperature-Programmed Desorption of CO Adsorbed on *NiO/MgO*, *J. Catal.* 163, 306-311 (1996).

- [30] DICKMAN, R.; TOMÉ, T. Ziff-Gulari-Barshad Model with CO desorption: An Ising-like nonequilibrium critical point. *Phys. Rev. E*, vol. 7, n.4, 1993.
- [31] FIGUEIREDO, W.; LEITE, V. L.; Monomer-dimer reaction model with nearest-neighbor interactions at finite temperatures. *Phys. Rev. E*, v. 66, n. 046102, 2002.
- [32] FERREIRA, L. S.; JORGE, L. N.; LEÃO, S. A.; CAPARICA, A. A., Wang-Landau sampling: Saving CPU time. *Jornal of Computational Physics*, v. 358, p. 130-134, 2018.
- [33] BARSHAD Y.; GULARI, E., A Dynamic Study of CO Oxidation on Supported Platinum, *ALChE Journal*, v. 31, p. 649-658, 1985.
- [34] OLIVEIRA, MARCELO M. DE; LUZ, M. G. E. DA, FIORE, C. E, Finite-size scaling for discontinuos nonequilibrium phase transitions. *Phys. Rev. E* 97, 060101(R), 2018.
- [35] ATKINS, PETER; JONES, LORETTA. *Princípios de Química* 5 ed., bookman, 2012.
- [36] C. GUZMÁN, G. DEL ANGEL, R. GÓMEZ, F. GALINDO, R. ZANELLA, G. TORRES, C. ANGELES-CHAVEZ, AND J. L. G. FIERRO. Gold Particle Size Determination on *Au/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>* Catalysts by Means of Carbon Monoxide, Hydrogen Chemisorption and Transmission Electron Microscopy. *J. Nano Vol.* 5, pp 13-23 (2009).
- [37] SATTERFIELD, *Heterogeneous Catalysis in Practice* (McGraw-Hill, New York, 1981).
- [38] LIEHR, ANDREAS W. *Dissipative Solitons in Reaction Diffusion Systems, Mechanisms, Dynamics, Interaction*. Springer, 2013.
- [39] T. ENGEL, T. ERTL, G. A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111). *J. Chem. Phys.* 69(3), 1 Aug. 1978.
- [40] PRIVAN, V. *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems*. World Scientific, 1990.
- [41] CAPARICA, A.; BUNKER, A.; LANDAU, D. Classical ferromagnet with double-exchange interaction: High-resolution Monte Carlo simulations. *Physical Review B*, APS, v. 62, n. 14, p. 9458, 2000.