

**Distribuições Quase-Estacionárias  
em  
Modelos de Catálise Heterogênea**

Marcelo Martins de Oliveira

Julho de 2003

**Distribuições Quase-Estacionárias**  
**em**  
**Modelos de Catálise Heterogênea**

Marcelo Martins de Oliveira

Orientador: Prof. Ronald Dickman, PhD.

Dissertação apresentada à  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS,  
como requisito parcial para a obtenção do grau de  
MESTRE EM FÍSICA.

Julho de 2003

*Felix qui potuit rerum cognoscere causas*

Virgílio, Georgiche II 489.

Ao meu pai, Cyrio.  
*(in memoriam)*

# Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Ronald Dickman, pela atenção, confiança e amizade, pelas excelentes aulas (e notas de aula) e pela sua competência (e pelos CDs de jazz e Piazzolla também).

Ao Prof. Gastão Braga, do Dep. de Matemática/UFMG, por frutíferos um ano e meio de orientação na iniciação científica, que forneceram muitos dos pré-requisitos para o presente trabalho. Sem dúvida a experiência adquirida durante a elaboração de nossos trabalhos foi indispensável para que esta dissertação ficasse pronta no prazo, apesar de tudo. Também devo ao Gastão minha gratidão pela amizade, incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Ao Prof. Bernardo N. Lima, do Dep. de Matemática/UFMG, por oferecer a disciplina Introdução a Teoria da Probabilidades aos alunos da Física, que me despertou o interesse pela área, e abriu caminhos para a iniciação científica.

Aos professores do Departamento de Física responsáveis pela minha formação acadêmica, em especial ao Prof. Ricardo S. Schor, pelas discussões e conselhos nas aulas de eletromagnetismo na graduação, e ao Prof. Márcio Quintão pelas aulas de evolução das Idéias da Física.

Aos colegas do curso, em especial da nossa turma de 98, Mariana, L. Gustavo, Lets, Pará, Maurício.

Aos colegas do Grupo de Física Estatística, em especial ao Francisco e aos amigos do tempo do PET, Puli e Guilherme.

À minha irmã Letícia, que sabendo da importância deste trabalho para mim, concordou em tomar a administração dos (muitos) problemas domésticos nos últimos dois meses, quando eu me afastei um pouco dessa responsabilidade em prol deste trabalho. Sem dúvida este trabalho não seria possível sem sua ajuda.

Àqueles que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente para a elaboração desta dissertação. Ao pessoal que inventou o *google*, que me ajudou com as dúvidas de LATEX e a abrir o gabinete de um IBM Aptiva 486, em que boa parte deste trabalho foi digitado.

# *Conteúdo*

<b>Lista de Figuras</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>viii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Organização do trabalho . . . . .	3
<b>2 Sistemas Fora do Equilíbrio</b>	<b>5</b>
2.1 Modelos de equilíbrio <i>vs.</i> modelos fora do equilíbrio . . . . .	5
2.2 Equação mestra e processos de Markov . . . . .	7
2.3 Estados estacionários fora do equilíbrio . . . . .	10
2.4 Sumário . . . . .	10
<b>3 Modelos de Catálise de CO</b>	<b>12</b>
3.1 Experimentos de oxidação catalítica de CO . . . . .	12
3.2 Modelo ZGB . . . . .	17
3.2.1 Teorias cinéticas de campo médio . . . . .	21

3.2.2	Extensões do modelo ZGB . . . . .	27
3.3	Modelo com reação não-instantânea . . . . .	27
3.4	Sistemas finitos . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Distribuições Quase-Estacionárias</b>	<b>32</b>
4.1	Introdução . . . . .	32
4.2	Definindo a distribuição QE . . . . .	34
4.2.1	Alguns exemplos simples . . . . .	35
4.3	Como obter a distribuição QE numericamente . . . . .	43
4.4	Sumário . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Distribuições QE em Modelos de Catálise</b>	<b>47</b>
5.1	Introdução . . . . .	47
5.2	Modelo ZGB . . . . .	48
5.2.1	Modelo ZGB com desorção de CO . . . . .	56
5.3	Modelo com reação não instantânea(RNI) . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Simulando um Estado QE</b>	<b>61</b>
6.1	Simulação de Monte Carlo . . . . .	61
6.2	Simulando um estado quase-estacionário . . . . .	62
6.3	Resultados preliminares . . . . .	64
6.4	Discussão e perspectivas . . . . .	66
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>68</b>
	<b>Apêndice A – Aproximações de <math>n</math>-Sítios</b>	<b>70</b>

A.1	Aproximação de sítios . . . . .	70
A.2	Aproximação de pares . . . . .	74
A.3	Aproximações de ordem superior . . . . .	75
<b>Apêndice B – Pontos Espinodais e Meta-Estabilidade no Modelo ZGB</b>		<b>77</b>
B.1	Pontos espinodais . . . . .	77
B.2	Obtendo $y_2$ a partir da teoria de campo médio . . . . .	79
<b>Apêndice C – Listagem dos Programas</b>		<b>81</b>
C.1	Método iterativo para o modelo ZGB . . . . .	82
C.2	Simulação do estado QE . . . . .	87
<b>Bibliografia</b>		<b>90</b>
<b>Índice</b>		<b>97</b>

# *Lista de Figuras*

1	Escalas de tamanho em um reator catalítico típico. Figura adaptada da ref. [30].	13
2	Crescimento de um aglomerado de monóxido de carbono em uma superfície Pt(111). A superfície, à temperatura de 247K foi exposta a um fluxo de $5 \times 10^8 \text{mbar}$ de CO. Figura adaptada da ref. [2].	14
3	Estrutura cristalina de uma superfície (111) de Ródio com moléculas de O e CO adsorvidas. As estruturas foram determinadas por difração de elétrons de baixa energia, conforme obtido por Schwegmann <i>et al</i> [34]. Figura adaptada da ref. [2].	15
4	Taxa de produção de CO <sub>2</sub> ( $P_{CO_2}$ ), e frações de espécies adsorvidas ( $\theta_{CO}$ e $\theta_O$ ), em um cristal de Pt(210). Figura retirada da ref. [35]	15
5	Dependência típica da taxa de produção de CO <sub>2</sub> em uma superfície cristalina de Pt em função da pressão parcial de CO ( $T_1 < T_2 < T_3$ ). Figura adaptada da ref. [11].	16
6	Esquema do mecanismo LH para o modelo ZGB (figura do autor).	18
7	Rede de $60 \times 60$ sítios. Átomos de CO são representados por “+”, de O são representados por “.” e sítios vazios estão em branco. Figura adaptada da ref. [11].	19
8	Diagrama de fases para o modelo ZGB, conforme ref. [12]	20
9	Diagrama de fases para o modelo ZGB: (a) aproximação de sítios (fig. do autor) (b) aproximação de pares (fig. da ref. [44]).	25
10	Diagrama de fases para o modelo ZGB com desorção de CO: (a) Pelas simulações (da ref. [52]) e (b) pela aproximação de sítios.	28
11	Diagrama de fases obtido pela aproximação de sítios: (a) fração de sítios vazios, (b) fração de sítios com c, para o modelo RNI. $R = 0.1, 1, 4$ e $10^6$ .	30

12	Grafo completo com $N = 5$ sítios. . . . .	36
13	Taxas de transição no processo de contato unidimensional . . . . .	36
14	Distribuições quase-estacionárias para o processo de contato em um grafo completo. Esquerda: $\lambda = 1.2$ e $N = 100, 500, 1000, 5000$ e $10000$ . Dir.: $\lambda = 2.0$ e $N = 100, 500, 1000$ , e $2000$ . . . . .	39
15	Atividade quase-estacionária para o processo de contato em um grafo completo, $N = 100, 200, 500, 1000$ e $2000$ , de cima para baixo, e da esquerda para a direita. Detalhe: região crítica, incluindo a curva para o limite de tamanho infinito. (Figura da ref. [20]). . . . .	39
16	Distribuições QE para o modelo ZGB em um grafo completo. Grafo com $N = 100$ sítios. . . . .	41
17	Diagrama de bifurcação para o modelo ZGB num grafo completo, para o caso em que $\phi(0) > -\phi^*$ . . . . .	42
18	Diagrama de fase o modelo ZGB em um grafo completo, para vários tamanhos. A linha tracejada representa o limite macroscópico obtido pelas equações cinéticas. . . . .	42
19	Possíveis transições na aproximação de sítios. Os círculos denotam os estados absorventes. . . . .	50
20	Distribuição QE, $Q_s(c, v)$ próxima ao ponto de transição. $N = 100$ sítios. . . . .	52
21	Distribuição marginal $Q_c$ para $Y = .54, .55, .56, .57, .58$ . . . . .	52
22	Evolução temporal dos valores médios <i>condicionados à sobrevivência</i> para $Y = 0.56101$ e tamanho do sistema $N = 64$ . Condições iniciais, de cima para baixo: metade $c$ e metade $v$ ; totalmente $v$ ; metade $o$ e metade $v$ . As linhas tracejadas representam os respectivos valores médios <i>reais</i> , i.e, não condicionados à sobrevivência. . . . .	53
23	Relaxação para os valores médios QE de $c$ para $Y = 0.50, Y = 0.56101$ e $Y = 0.60$ , de baixo para cima. $N = 64$ . Linhas tracejadas: valores médios reais. . . . .	54

24	Tempo de vida $\tau$ do estado QE como função da taxa de chegada de CO $Y$ , para o modelo ZGB. Tamanhos do sistema $N = 36, 64, 100, 256, 400, 512$ de baixo para cima. Detalhe: Tempo de vida como função do tamanho do sistema, $N$ , para $Y = 0.50$ . . . . .	54
25	Valores médios <i>condicionados à sobrevivência</i> $\langle c \rangle$ , $\langle v \rangle$ , e respectivas razões entre momentos, $m_c$ e $m_v$ para o modelo ZGB original, sem desorção. Tamanho do sistema $N = 16, 36, 64, 100, 256, 400, 700$ . . . . .	55
26	Distribuições QE marginais, $Q_c$ e $Q_v$ para o modelo ZGB com desorção de CO, para valores abaixo e acima de $k_c$ . . . . .	56
27	Valores médios $\langle c \rangle$ , $\langle v \rangle$ e respectivos, $m_c$ e $m_v$ para o modelo ZGB. Sistema com $N = 100$ . $k = 10^{-6}, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15$ e $0.20$ , sempre da esquerda para a direita. . . . .	57
28	Tempo de vida $\tau$ do estado QE para o modelo RNI. Tamanhos do sistema $N = 100$ (linhas sólidas inferiores); $N = 256$ (linhas tracejadas); $N = 400$ (linhas sólidas superiores). Taxas de reação $R = 0.1, 1, 10$ , e $10^6$ da esquerda para a direita. Detalhe: o mesmo gráfico com $N = 100$ , mostrando o tempo de vida para o modelo ZGB (linha tracejada). . . . .	58
29	Fração QE $\theta_c$ para o modelo RNI; taxas de reação iguais às da Fig. 28. Tamanhos do sistema: $N = 100$ (linhas sólidas) e $N = 400$ (linhas tracejadas). . . . .	59
30	Fração QE de sítios vazios, $\theta_v$ para o modelo RNI, parâmetros conforme os da Fig. 29. . . . .	59
31	Razões entre os momentos $m_c$ para o modelo RNI. Taxas de reação e tamanhos do sistema como na Figura 29. . . . .	60
32	Simulação das distribuições QE para o PC em um grafo completo. Simulações: $\square$ : $\lambda = 1.2$ , $\circ$ : $\lambda = 2.0$ . Curvas (conectando valores inteiros): distribuição QE obtida pelos métodos do Capítulo 4. . . . .	65
33	Simulação das distribuições QE para o modelo ZGB em um grafo completo. Simulações: $\square$ : $Y = 0, 28$ , $\circ$ : $Y = 0, 65$ , $\diamond$ : $Y = 0, 67$ . Curvas (conectando valores inteiros): distribuição QE obtida pelo método iterativo. . . . .	67

34	Esquemas dos eventos listados na Tabela 1 ( * representa um sítio que pode estar em qualquer estado). . . . .	73
35	Diagrama de bifurcação na aproximação de sítios para o modelo ZGB. Esquerda: $y_2 < Y < y_s^>$ . Direita $Y > y_s^>$ . . . . .	78
36	Esquema mostrando a localização dos espinodais e a região meta-estável. . . . .	80

## *Lista de Tabelas*

1	Aproximação de sítios para o modelo ZGB . . . . .	24
2	Aproximação de sítios para o modelo RNI . . . . .	28
3	Taxas e variação no número de pares na aproximação de pares . . . . .	75
4	Sumário dos resultados das teorias de campo médio . . . . .	76

# Resumo

Alguns modelos de sistemas fora do equilíbrio com estados absorventes admitem uma fase ativa para certos valores de seus parâmetros. Esse é o caso do modelo de Ziff, Gulari e Barshad (ZGB), para a reação  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  em uma superfície catalítica. A análise de campo médio revela que o modelo ZGB apresenta um estado ativo, em que a reação ocorre indefinidamente, para uma região  $y_1 < Y < y_2$ , onde  $Y$  representa a taxa de chegada de uma molécula de CO na superfície. Para valores de  $Y$  fora dessa faixa, a superfície fica saturada por um dos dois reagentes, bloqueando a adsorção de novas moléculas. Essa análise não é válida em um sistema finito, em que os únicos estados estacionários possíveis são os absorventes. Para redes finitas, o sistema admite um estado quase-estacionário (QE), em que suas propriedades independem do tempo enquanto ele não cai no estado absorvente. Dessa forma podemos obter informações do estado ativo a partir do estudo de sistemas finitos.

Nesta dissertação fazemos uma breve revisão dos modelos para catálise de CO, bem como dos estudos sobre distribuições QE sob o ponto de vista da literatura em Física Estatística. Como contribuição original, estudamos as propriedades QE para o modelo ZGB, e para algumas de suas variações. Para tanto escrevemos a equação mestra (truncada) do processo, que é integrada via métodos de integração padrão e através de um método iterativo, que se mostra muito mais eficiente que os métodos de integração usuais. Conseguimos obter valores esperados e razões entre momentos que estão fora do alcance de outras abordagens mais simples. Também em caráter inédito, apresentamos alguns resultados preliminares de um outro método, para se obter os estados QE através de simulações de Monte Carlo.

# Abstract

Some models of nonequilibrium systems admit an active phase for a range of an external parameter. This is the case of the model proposed by Ziff, Gulari and Barshad (ZGB) for the  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  reaction on a catalytic surface. Mean field theories show a reactive steady state for  $y_1 < Y < y_2$ , where  $Y$  is the arrival rate of CO on the lattice. But this is true only in the thermodynamic limit. Finite systems always “die out” in one of the two absorbing states, where the surface is saturated with one species so that it blocks adsorption. In finite lattices, the system admits a quasistationary (QS) state, in which its properties become time-independent while the process is not in the absorbing state. In this way, one can obtain information about the nontrivial steady-state from the study of finite systems.

In this thesis, we study the QS properties of the ZGB model and two variants. We write the master equation (truncated) for the process, which is integrated *via* standard methods and through a highly-efficient iterative method. We obtain mean values and moment ratios for the coverages that are out of reach with other simpler approaches. We also present some preliminar results for a method to generate QS distributions *via* Monte Carlo simulations.

# 1 *Introdução*

Por definição, catálise é um fenômeno de aceleração de uma reação química por uma substância, chamada catalisador, que não é consumida durante a reação<sup>1</sup>. Processos catalíticos têm uma importância vital em diversas áreas. Em sistemas biológicos, enzimas desempenham uma função catalítica. Nas indústrias química e petrolífera, processos fundamentais são baseados em catálise. É o caso, por exemplo, da síntese de amônia ( $\text{NH}_3$ ) a partir dos elementos nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ )<sup>2</sup>. A importância da catálise já é inclusive notada em nosso cotidiano nas grandes cidades, onde catalisadores são essenciais para reduzir a poluição produzida por veículos automotores.

Se o catalisador e as espécies reagentes estão na mesma fase, o processo é chamado catálise homogênea. Porém nos processos industriais é mais relevante a catálise heterogênea, onde o catalisador é um sólido e as moléculas reagentes que interagem com sua superfície estão no estado líquido ou gasoso. O significado econômico da catálise heterogênea pode ser verificado no fato de que o mercado mundial para catalisadores sólidos nas indústrias automobilísticas, petroquímicas e outras era, ainda no início da década de 90, da ordem de 100 bilhões de dólares por ano [3].

---

<sup>1</sup>Em 1835 o químico sueco Jöns Jakob Berzelius criou o termo “catálise” para descrever reações químicas cuja velocidade é afetada por uma substância que não é consumida na reação e, aparentemente, não estava envolvida na reação. Mais tarde, o químico alemão Wilhelm Ostwald propôs uma nova definição que se tornou a mais aceita desde então: “Um catalisador é uma substância que acelera a taxa de uma reação química sem fazer parte de seus produtos finais” [1]. O termo catálise também é utilizado para designar o campo da química que estuda a aceleração de reações químicas.

<sup>2</sup>A síntese de amônia foi o primeiro processo industrial de larga escala baseado em catálise heterogênea. Atualmente 150 milhões de toneladas de amônia são produzidas por ano em todo o mundo, a maior parte convertida em fertilizantes [2].

Sob o ponto de vista da Física Estatística, modelos de catálise heterogênea são um dos principais exemplos de *sistemas fora do equilíbrio* [4]. Isto significa que o estado reativo estacionário é caracterizado por médias macroscópicas que variam lentamente no tempo, e a probabilidade de um dado estado microscópico do sistema não é determinada pela distribuição de Boltzmann, como é feito na mecânica estatística de equilíbrio. Há enorme interesse em entender o comportamento de tais sistemas, que são, de fato, bem comuns na natureza. Outros exemplos de sistemas físicos nesta classe incluem a convecção de Rayleigh-Bénard [5], modelos biológicos para o espalhamento de doenças e crescimento de colônias de bactérias [6], criticalidade auto-organizada [7], modelos de tráfego [8], materiais ópticos não-lineares [9], decomposição espinodal [10], etc.

Em comparação com a mecânica estatística do equilíbrio, o conhecimento teórico de processos fora do equilíbrio ainda está em sua fase inicial. Para tratar teoricamente sistemas fora do equilíbrio é necessário considerar explicitamente a dinâmica microscópica do processo. Dada a sua complexidade, a dinâmica é tratada de forma probabilística, em termos das taxas de transição entre os estados microscópicos (micro-estados) do sistema. Tal modelagem é chamada *modelagem estocástica*, e o fluxo de probabilidade entre as configurações é governado por uma equação mestra. Resolvendo a equação mestra podemos obter a distribuição estacionária, bem como obter médias para as quantidades macroscópicas.

No caso da catálise heterogênea, a abordagem microscópica é efetuada através de modelos estocásticos em rede [11]. Os modelos de rede são descrições bem simplificadas da natureza, mas são capazes de captar algumas propriedades essenciais, responsáveis pela complexidade fora do equilíbrio. Neste sentido, o modelo proposto por Ziff, Gulari e Barshad (ZGB), [12], teve sucesso ao descrever o comportamento da reação de oxidação de CO em uma superfície catalítica com regras microscópicas associadas aos passos associados ao processo da reação, isto é, a eventos de adsorção, dissociação, reação, etc. Ademais, o modelo em si já desperta grande interesse teórico, apresentando um diagrama de fases de grande riqueza, dada a simplicidade de suas regras e a existência de apenas um parâmetro: Existem duas fases congeladas, em que a dinâmica do processo pára e entre estas há uma fase reativa (para um sistema infinito). Uma das fases se torna ativa através de uma transição contínua

e a outra através de uma transição descontínua.

No entanto, em um *sistema finito*, a dinâmica de modelos de catálise como o ZGB sempre acabará em uma das fases congeladas (saturadas por O ou por CO). Uma maneira de se estudar tais modelos em sistemas finitos é através das distribuições quase-estacionárias (QE), que fornecem as propriedades do sistema *condicionadas à sobrevivência*, isto é, a distribuição dos estados antes de ocorrer a saturação (para tempos longos). Motivados por recentes trabalhos utilizando este tipo de análise aplicada a outros modelos fora do equilíbrio, apresentamos nesta dissertação um estudo de modelos de catálise baseado na idéia da quase-estacionariedade.

## 1.1 Organização do trabalho

No capítulo seguinte faremos uma breve introdução ao tratamento de sistemas fora do equilíbrio *via* processos estocásticos. Ainda no Capítulo 2, também discutiremos, de maneira sucinta, algumas características apresentadas pelos sistemas fora do equilíbrio.

Os modelos de catálise heterogênea são o assunto discutido no Capítulo 3, onde apresentamos resultados experimentais e fazemos uma revisão do modelo de catálise originalmente proposto por Ziff e colaboradores, bem como de suas extensões e variações. Apresentamos os resultados conhecidos, tanto pelas simulações, como por teoria de campo médio. Terminamos com uma discussão de tais modelos em sistemas finitos.

Da discussão dos modelos em sistemas finitos surge a idéia de estudar os estados quase-estacionários. Tal idéia é apresentada e discutida no Capítulo 4, onde apresentamos o conceito de estado e distribuição quase-estacionários (QE), juntamente com a discussão de exemplos simples. Fornecemos as técnicas para a obtenção numérica de uma distribuição QE, evidenciando as vantagens de um método iterativo.

O Capítulo 5 é uma aplicação dessas idéias aos modelos catalíticos. Motivados por recentes estudos de processos estocásticos finitos que levam em conta esse fato,

---

nos propomos no Capítulo 5 a fazer um estudo do modelo ZGB e de variações através da análise desses estados, condicionados à sobrevivência, os quais são chamados de estados quase-estacionários.

No Capítulo 6 mostramos como é possível simular um estado quase-estacionário, através de métodos de Monte Carlo.

Finalmente, seguem o Capítulo 7, com as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros e uma série de apêndices. O cálculo detalhado das taxas de transição para as aproximações de  $n$ -sítios discutidos no Capítulo 3 consta do Apêndice A. O Apêndice B apresenta uma discussão sobre alguns tópicos relacionados à transição de fase de primeira ordem nos modelos de catálise. A listagem de alguns dos programas desenvolvidos completa o trabalho, como Apêndice C.

## 2 *Sistemas Fora do Equilíbrio*

Os fenômenos fora do equilíbrio não podem ser tratados de maneira correta por uma descrição em termos do formalismo dos ensembles de Gibbs. Para tratar tais fenômenos há uma série de abordagens alternativas. A abordagem estocástica baseia-se em escrevermos a *equação mestra* do processo, justificada em termos probabilísticos, para descrever a evolução temporal da probabilidade de encontrar o sistema em um dado micro-estado. No caso de processos Markovianos a equação mestra depende apenas das probabilidades de transição entre micro-estados sucessivos. Este capítulo tem como objetivo ser uma introdução informal a algumas destas idéias, que serão largamente utilizadas pelo resto da dissertação<sup>1</sup>, bem como discutir alguns aspectos gerais de tais sistemas.

### 2.1 Modelos de equilíbrio *vs.* modelos fora do equilíbrio

Modelos estocásticos têm uma descrição completa dada pela distribuição de probabilidade  $P_t(\omega)$  de encontrar o sistema em uma certa configuração  $\omega$  no tempo  $t$ . Modelos da física estatística de equilíbrio são geralmente definidos por um “Hamiltoniano” ou função de energia, definida no espaço das configurações ou micro-estados do sistema. No equilíbrio, a distribuição de probabilidade  $P_t(\omega)$  é dada pela distribuição de Boltzmann,

---

<sup>1</sup>O leitor já familiarizado com estas idéias pode pular para o Capítulo 3 sem perda de continuidade.

$$P_{eq}(\omega) \propto \exp -\mathcal{H}/k_B T, \quad (2.1)$$

onde  $\mathcal{H}$  denota o Hamiltoniano,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Em princípio, esta formulação permite calcular o valor esperado de cada uma das grandezas independentes do tempo simplesmente realizando uma soma sobre todas as configurações acessíveis ao sistema<sup>2</sup>. Entretanto, geralmente não é uma tarefa simples realizar a soma sobre as configurações, de forma que a grande maioria dos modelos de equilíbrio não possui solução exata. Para investigar esses sistemas não integráveis, foram desenvolvidas poderosas técnicas de aproximações, como expansões em séries e métodos do grupo de renormalização [14, 15]. Podemos dizer então que, no contexto da mecânica estatística de equilíbrio, temos à nossa disposição uma base teórica bem estabelecida.

Por outro lado, na natureza, o equilíbrio termodinâmico é mais uma exceção do que regra. Na maioria dos casos a evolução temporal ocorre em estados que estão bem longe do equilíbrio. A relaxação de tais sistemas em direção ao seu estado estacionário depende de propriedades dinâmicas específicas que não podem ser descritas pelos métodos da mecânica estatística de equilíbrio. Em seu lugar devemos utilizar modelos que envolvem explicitamente a dinâmica microscópica do sistema. O método usual de caracterizar e modelar sistemas fora do equilíbrio é definindo um conjunto de regras com as probabilidades associadas de como o sistema evolui no seu espaço de fase de uma configuração para outra, as chamadas taxas de transição. Elas substituem as variáveis intensivas como temperatura e potencial químico para sistemas em equilíbrio. Devemos então resolver explicitamente a equação mestra do processo, pois somente a partir dela podemos obter a distribuição de probabilidade  $P_t(\omega)$ , que no equilíbrio coincide com a distribuição de Boltzmann (para  $t \rightarrow \infty$ ).

---

<sup>2</sup>Tal afirmação baseia-se em um dos pilares da Mecânica Estatística do Equilíbrio, a chamada *Hipótese Ergódica*. Uma excelente revisão acerca da validade de tal hipótese encontra-se na ref. [13].

## 2.2 Equação mestra e processos de Markov

O comportamento dinâmico de um sistema pode ser descrito na forma de uma *equação mestra*, formulada em termos das taxas de transição de cada microestado. Seja  $P_n(t)$  a probabilidade de encontrar um sistema no estado microscópico  $n$ , em um determinado instante de tempo  $t$ . Suponha que as transições de um dado estado  $n$  para outro estado  $n'$  ocorram espontaneamente a uma taxa  $W_{n \rightarrow n'} \geq 0$  por unidade de tempo<sup>3</sup>. A equação mestra do sistema é uma equação diferencial parcial, linear, que descreve o fluxo de probabilidade “para dentro” e “para fora” de uma configuração  $n$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \underbrace{\sum_{n'} W_{n' \rightarrow n} P_{n'}(t)}_{\text{para dentro}} - \underbrace{\sum_{n'} W_{n \rightarrow n'} P_n(t)}_{\text{para fora}}. \quad (2.2)$$

Os termos de entrada e saída se balanceiam de forma que a normalização

$$\sum_n P_n(t) = 1 \quad (2.3)$$

é observada.

A dificuldade principal nesta formulação é que devemos obter as taxas  $W$  a partir de primeiros princípios, ou então adotar formas plausíveis, consistentes com os aspectos físicos subjacentes.

Uma vez que a evolução temporal de  $P_t(n)$  é completamente determinada pela distribuição de probabilidade no instante  $t$ ,

$$P_{n|n'}(t + \delta t) = W_{n' \rightarrow n} P_{n'}(t) \delta t, \quad (n \neq n'), \quad (2.4)$$

a equação mestra descreve um processo de Markov, um processo que não possui memória intrínseca. Esta característica, em sistemas finitos, garante a unicidade do estado estacionário [16].

---

<sup>3</sup>É importante destacar que os coeficientes  $W$  são taxas e não probabilidades. Desta forma, eles podem ser maiores que 1 e devem ser reescalados pela mudança na escala de tempo.

### Resolvendo o processo de Markov

Definindo uma *matriz de evolução* como:

$$\mathbb{W}_{n' \rightarrow n} = W_{n' \rightarrow n} - \delta_{nn'} \sum_{n''} W_{n \rightarrow n''}, \quad (2.5)$$

podemos reescrever a equação mestra (2.2) em uma forma vetorial, mais compacta:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}(t) = \mathbb{W} \mathbf{P}(t) \quad (2.6)$$

, onde  $\mathbf{P}(t)$  é um vetor contendo as probabilidades de encontrar o sistema em cada um de seus estados microscópicos em um tempo  $t$ .

A solução formal da equação (2.4) dada uma condição inicial  $\mathbf{P}(0)$  é dada por:

$$\mathbf{P}(t) = \exp [t\mathbb{W}] \mathbf{P}(0), \quad (2.7)$$

onde  $\exp [t\mathbb{W}]$  é a matriz definida por

$$\exp [t\mathbb{W}] = \mathbb{I} + t\mathbb{W} + \frac{t^2}{2!} \mathbb{W}^2 + \frac{t^3}{3!} \mathbb{W}^3 + \frac{t^4}{4!} \mathbb{W}^4 + \dots \quad (2.8)$$

com  $\mathbb{I}$  como a matriz identidade.

Essa expressão para  $\mathbf{P}(t)$  pode ser útil em certos casos, mas não ajuda a encontrar uma forma explícita para  $\mathbf{P}(t)$ . O método tradicional de se resolver equações desse tipo através dos autovalores e autovetores de  $\mathbb{W}$  em geral não pode ser usado, pois na maioria dos casos  $\mathbb{W}$  não é simétrica. Assim, uma vez que raramente é possível encontrar uma solução exata para a equação mestra, devemos utilizar algum método alternativo mais simples.

Uma simplificação muito comum é a aproximação de campo médio (CM), em que as variáveis microscópicas são substituídas pelos seus valores médios (espaciais e/ou temporais)<sup>4</sup>. Tais modelos de CM levam a equações cinéticas, que apesar de serem, em geral, não-lineares e acopladas, são mais simples de serem tratadas numericamente. No entanto, com essas aproximações podem se perder algumas

---

<sup>4</sup>No próximo capítulo discutiremos um dos tipos de aproximação de CM, no contexto dos modelos de catálise.

ou mesmo a maioria das propriedades interessantes do sistema. Além disso, tais conjuntos de equações diferenciais *stiff* [17] podem ter sérias instabilidades<sup>5</sup>.

### Balanco detalhado

Dizemos que um processo de Markov obedece à condição de balanço detalhado se

$$P'_n(t)W_{n' \rightarrow n} = P_n(t)W_{n \rightarrow n'}, \quad (2.9)$$

para todo par de estados  $n$  e  $n'$ . Uma vez que no equilíbrio devemos ter  $\frac{\partial}{\partial t}P_n(t) = 0$ , conclui-se que o balanço detalhado é uma condição *suficiente* para o equilíbrio. Esta é uma diferença fundamental entre processos de equilíbrio e fora do equilíbrio, que pelo menos localmente, não cumprem esta condição. Por conseguinte, a distribuição estacionária de probabilidade fora do equilíbrio é geralmente desconhecida. A condição de balanceamento detalhado é equivalente à reversibilidade microscópica do processo.

### Estados absorventes

Alguns sistemas fora do equilíbrio podem eventualmente ficar aprisionados indefinidamente em uma configuração, chamada configuração (estado) absorvente. Na modelagem estocástica, um estado absorvente é aquele que pode ser atingido a partir de outros estados, mas cujas transições dele para outros estados são proibidas. Em um sistema finito com pelo menos um estado absorvente, os estados não absorventes são chamados de estados *transientes*.

O simples fato de um modelo possuir um estado absorvente mostra que ele não pode obedecer à condição de balanceamento detalhado e portanto não pode ser descrito por um Hamiltoniano (eq. 2.1).

Alguns exemplos de sistemas com estados absorvente são o processo de contato [18], o modelo de Schlögl [19], o modelo ZGB [12] e o modelo predador-presa [20].

---

<sup>5</sup>De fato, este foi um dos problemas encontrados no nosso trabalho, e que nos levou à utilização de um método numérico alternativo (vide seção 4.3).

## 2.3 Estados estacionários fora do equilíbrio

Entre as características gerais de sistemas estacionários fora do equilíbrio podemos mencionar que eles podem sofrer uma transição de fase, significando que as variáveis macroscópicas (como por exemplo a taxa de uma reação química, ou a fração de um reagente na superfície) podem sofrer uma mudança singular quando as taxas dos processos microscópicos variam suavemente. Uma transição de primeira ordem significa uma descontinuidade, por exemplo, na fração de um dos reagentes na superfície catalítica (em analogia com as transições de equilíbrio [15, 21]). Uma transição de ordem superior implica em uma mudança contínua nas variáveis macroscópicas mas acompanhada de singularidades em funções de correlação de ordem superior, como a densidade média quadrática. Entretanto, diferentemente de sistemas em equilíbrio termodinâmico, não podemos relacionar estas quantidades a derivadas da energia livre. Estas transições são conhecidas por transições de não-equilíbrio ou transições de fase cinéticas [22, 23].

A ausência de equilíbrio termodinâmico também apresenta outras implicações. Podemos encontrar estados estacionários que abrangem várias escalas de tempo e/ou tamanho (invariância por escala). O comportamento espacial e/ou temporal pode ser periódico, quase-periódico, ou mesmo caótico. O estado estacionário pode ainda exibir modulações espaciais, acopladas a ondas e frentes de reações, produzindo padrões fora do equilíbrio<sup>6</sup>.

## 2.4 Sumário

Neste capítulo procuramos introduzir informalmente as idéias sobre a modelagem estocástica de sistemas fora do equilíbrio. Dada a extensão desses tópicos, sugerimos as seguintes referências, que formaram a principal fonte para este capítulo. Sobre processos fora do equilíbrio, boas referências gerais são os livros clássicos de Nicolis e Prigogine [23] e a série *Synergetics* de Haken [22]. Uma formulação mo-

---

<sup>6</sup>Há uma extensa literatura neste assunto. Recomendamos a (enciclopédica) revisão de Cross e Hohenberg [24] e, no caso específico de reações em superfície catalítica, as referências [25, 26] sobre oscilações e padrões que surgem na oxidação catalítica de CO em metais do grupo da platina.

---

derna, porém suscinta, se encontra no texto de Reichl [14]. Sobre a equação mestra e processos de Markov, recomendamos os textos de van Kampen [16] e Gardiner [27]. Sobre Transições de fase fora do equilíbrio, os livros de Privman [28] e de Marro e Dickman [11], bem como a revisão de Hinrichsen [29].

## 3 Modelos de Catálise de CO

A reação de oxidação de CO é, conforme mencionamos, um processo catalítico de grande importância tecnológica e vem sendo estudada ostensivamente desde a década de 70. Começamos este Capítulo descrevendo o fenômeno físico e relatando os resultados experimentais, que serviram de base para a formulação do modelo ZGB, apresentado em seqüência. Revisamos a teoria de campo médio (aproximações de  $n$ -sítios) e concluimos com uma discussão do modelo em sistemas finitos.

### 3.1 Experimentos de oxidação catalítica de CO

#### Métodos Experimentais

Em processos industriais, as reações ocorrem em *reatores catalíticos*, por onde entram os gases reagentes e sai o produto da catálise. O interior de um reator catalítico é preenchido por pelotas porosas, cujos poros são recobertos com partículas catalíticas de dimensões nanométricas. Assim, se alguém quiser entender em detalhes o fenômeno que ocorre nesses reatores industriais deve estudar a cinética da reação na superfície das partículas nanométricas (i), nas pelotas (ii) e ainda no reator como um todo (iii). A Ciência das Superfícies é relevante apenas no caso (i), o que em geral desperta interesse maior aos físicos. Para descrever os casos (ii) e (iii) os resultados obtidos em (i) devem ser combinadas com equações para transporte de massa e calor nas pelotas e no reator. Esse estudo geralmente é deixado a cargo da Engenharia Química.

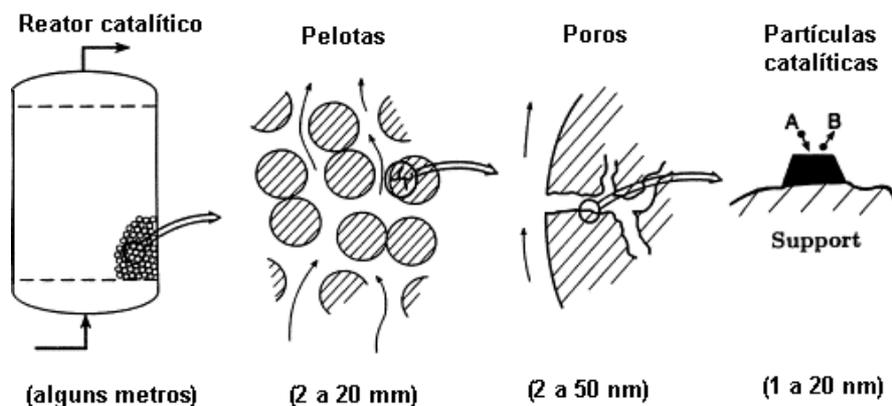


Figura 1: Escalas de tamanho em um reator catalítico típico. Figura adaptada da ref. [30].

Apesar do uso prático das partículas catalíticas, o conhecimento do que acontece em sua superfície durante a reação ainda é limitado. Devido à alta pressão (pressão atmosférica) e a dificuldades de acessibilidade<sup>1</sup>, apenas poucos métodos tradicionalmente utilizados para estudar superfícies são aplicáveis.

Para evitar contaminação da superfície, estudos acadêmicos dessas reações geralmente são feitos em amostras de mono ou poli-cristais, com o tamanho de poucos mm a 1 cm, sob condições de vácuo ultra alto - *Ultra High Vacuum* (UHV). Algumas técnicas usuais incluem difração de elétrons de baixa energia - *Low Electron Emission Diffraction* (LEED) e espectroscopia Auger<sup>2</sup>. Mais recentemente, novas e revolucionárias técnicas têm sido desenvolvidas, como a microscopia de varredura por tunelamento - *Scanning Tunnelling Microscopy* (STM), que permite alta resolução como aquela vista na Figura 2. Sendo assim, os resultados experimentais que apresentaremos a seguir, nesta seção, se referem a medidas realizadas nesse tipo de amostras e não ao reator real descrito no começo desta seção.

<sup>1</sup>Como a eficiência dos catalisadores reais cresce com o aumento da área superficial, tais superfícies são extremamente não-homogêneas.

<sup>2</sup>O leitor com interesse em técnicas experimentais pode consultar o artigo de revisão de Henry [31], que descreve em detalhes as diversas técnicas utilizadas nesta área, bem como as referências dos artigos citados nesta seção.

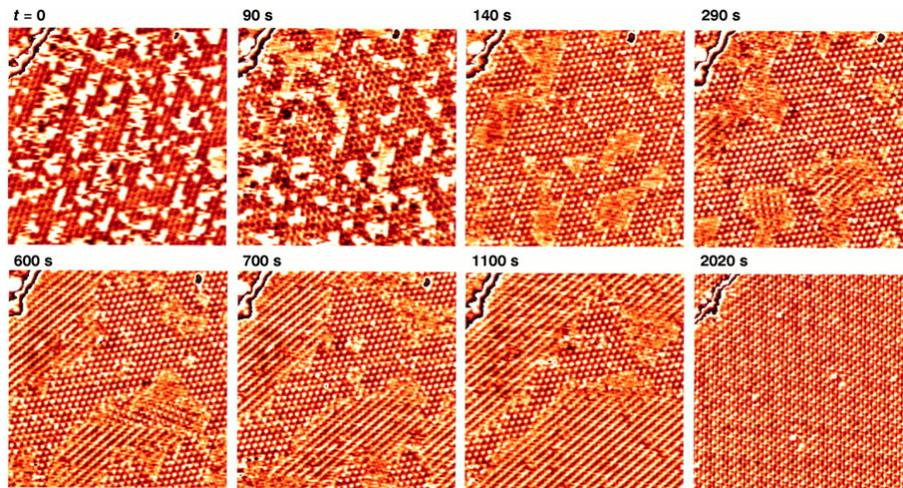


Figura 2: Crescimento de um aglomerado de monóxido de carbono em uma superfície Pt(111). A superfície, à temperatura de 247K foi exposta a um fluxo de  $5 \times 10^8 \text{ mbar}$  de CO. Figura adaptada da ref. [2].

## Resultados

Sabe-se que a reação de oxidação de CO ( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) é catalisada por vários metais nobres do grupo da platina (Pt), como ródio (Rh) e paládio (Pd), que têm a capacidade de adsorver as moléculas de CO e de  $\text{O}_2$ . O mecanismo pelo qual ocorre a reação foi confirmado por Engel e Ertl [32], que concluíram com seus experimentos que o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH) era o único responsável pela reação. Segundo este mecanismo, ambas as espécies devem ser adsorvidas pela superfície para serem capazes de reagir entre si<sup>3</sup>.

Foi verificado que as moléculas de CO adsorvem na vertical, requerendo uma área relativamente pequena na superfície. Por outro lado, as moléculas de  $\text{O}_2$  necessitam de uma configuração na superfície que envolve um aglomerado de sítios, pois ambos os átomos adsorvem na superfície. Durante a adsorção, os átomos de oxigênio se dissociam, e cada um deles fica livre para reagir independentemente com

<sup>3</sup>Em contraste com o mecanismo de Eley-Rideal(ER) que prevê também uma reação entre a molécula de CO (gás) e o oxigênio adsorvido [33].

as moléculas de CO próximas. Isto está ilustrado na Figura 3 que representa a estrutura de uma superfície catalítica cristalina com moléculas adsorvidas.

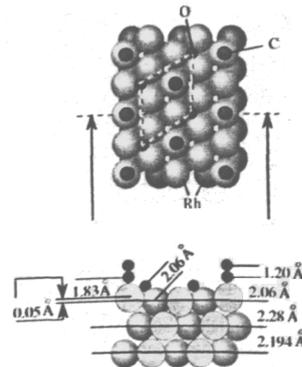


Figura 3: Estrutura cristalina de uma superfície (111) de Ródio com moléculas de O e CO adsorvidas. As estruturas foram determinadas por difração de elétrons de baixa energia, conforme obtido por Schwegmann *et al* [34]. Figura adaptada da ref. [2].

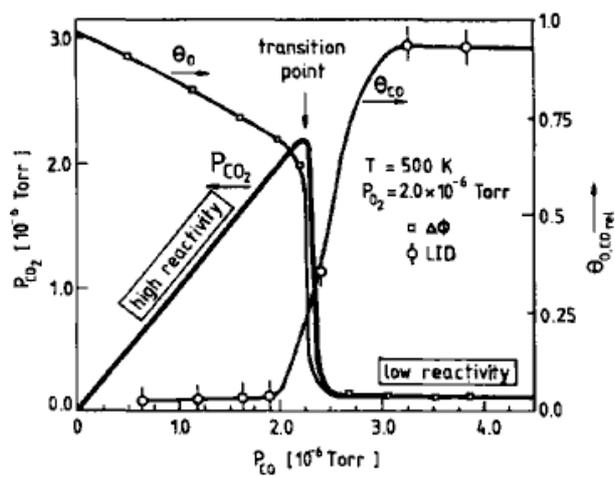


Figura 4: Taxa de produção de CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2}$ ), e frações de espécies adsorvidas ( $\theta_{CO}$  e  $\theta_O$ ), em um cristal de Pt(210). Figura retirada da ref. [35]

A partir da década de 70, diversos experimentos [35, 36, 37, 38], revelaram a existência de estados estacionários na taxa de reação  $R$ , verificada pela produção de  $\text{CO}_2$ , como função da pressão parcial  $P_{\text{CO}}$  de CO na câmara. Os dados de um desses experimentos são mostrados na figura 4. Os dados foram coletados por Ehsasi *et al.*, [35], em experimentos realizados em superfícies de monocristais de Platina (Pt) nas orientações (210) e (111). Os parâmetros de controle do experimento eram as pressões parciais dos gases,  $P_{\text{CO}}$  e  $P_{\text{O}_2}$  e a temperatura  $T$ . À temperatura de 500K,  $R$  cresce quando aumentamos  $P_{\text{CO}}$ , mas de repente sofre uma queda abrupta, quando a pressão de CO excede um certo valor. Tal comportamento assinala uma transição de fase (fora do equilíbrio) para uma superfície saturada (envenenada) por CO. Podemos dizer que esta transição ocorre porque o monóxido de carbono bloqueia a adsorção de oxigênio. Na região reativa, praticamente todo CO que atinge a superfície adsorve e reage. Comportamento semelhante é verificado para temperaturas mais baixas.

Entretanto, se aumentamos a temperatura, chegamos a um limite em que não ocorre mais o envenenamento por CO (Figura 5). Este efeito está relacionado a uma *desorção espontânea* das moléculas de CO adsorvidas na superfície.

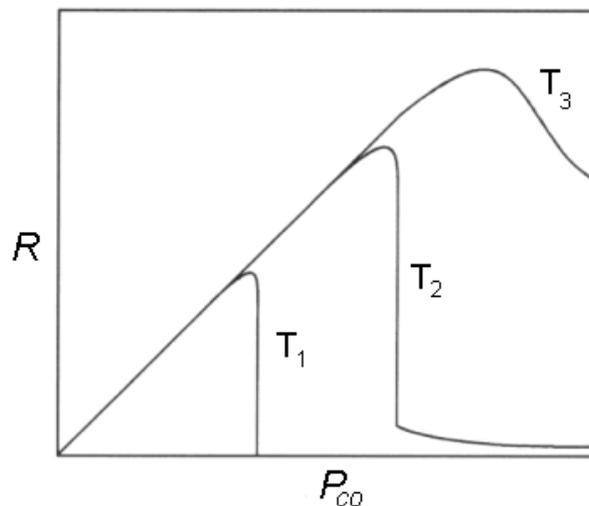
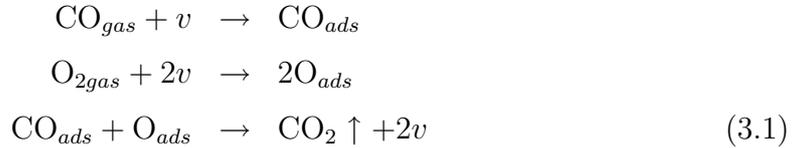


Figura 5: Dependência típica da taxa de produção de  $\text{CO}_2$  em uma superfície cristalina de Pt em função da pressão parcial de CO ( $T_1 < T_2 < T_3$ ). Figura adaptada da ref. [11].

## 3.2 Modelo ZGB

Guiados pelos resultados experimentais de oxidação catalítica de CO e baseados em uma visão mais microscópica do fenômeno, Ziff, Gulari e Barshad (ZGB), [12], propuseram, em 1986, um modelo que teve grande repercussão.

O modelo ZGB é definido da seguinte maneira: a superfície catalítica é modelada por uma rede quadrada bi-dimensional de sítios ativos. A reação, que segue o mecanismo LH, possui os seguintes passos:



onde  $v$  representa um sítio vazio na rede e o subscrito  $ads$  significa que a espécie está adsorvida na superfície. O produto da reação,  $\text{CO}_2$ , deixa imediatamente o processo, não interferindo na mistura dos gases.

Após a adsorção, a molécula de  $\text{O}_2$  se dissocia em dois átomos de O, cada um residindo em um sítio diferente, porém primeiros vizinhos. A molécula de CO necessita de apenas um sítio para adsorção <sup>4</sup>. O modelo ZGB assume que quando moléculas de CO ou  $\text{O}_2$  colidem com sítios vazios, elas adsorvem imediatamente. Também instantânea é a reação, que ocorre quando O e CO ocupam sítios adjacentes (primeiros vizinhos). A molécula, uma vez adsorvida não possui mobilidade e permanece no sítio até que ela reaja. Isto significa que o modelo não considera fenômenos como a *difusão* e a *desorção não reativa* das moléculas adsorvidas, de forma que ele é intrinsecamente irreversível. O esquema do processo é mostrado na Figura 6.

Uma vantagem do modelo é que não existem parâmetros de energia. O único parâmetro existente é a probabilidade de que uma molécula colidindo com a superfície seja CO, que chamaremos de  $Y$ . A probabilidade de chegada de  $\text{O}_2$  será então dada por  $1 - Y$ . O fator  $Y$  pode ser relacionado com a pressão parcial dos

---

<sup>4</sup>Podemos dizer que o CO se comporta como um monômero e o  $\text{O}_2$  como um dímero, daí este modelo também ser conhecido na literatura como modelo A-B<sub>2</sub> (onde A representa CO e B representa  $\text{O}_2$ ) ou modelo monômero-dímero.

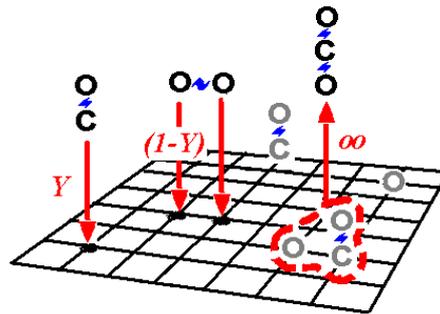


Figura 6: Esquema do mecanismo LH para o modelo ZGB (figura do autor).

gases, da seguinte maneira:  $Y = \frac{P_{CO}}{P_{CO} + P_{O_2}}$ . Em geral, esta última notação é a mais empregada em artigos com ênfase experimental.

Ziff e colaboradores simularam o modelo, usando um método de Monte Carlo, que consistia em uma série de tentativas de absorção, com os seguintes passos ( $NN =$  primeiros vizinhos):

```

10  ESCOLHA (CO COM PROB=Y) OU (O2 COM PROB=1-Y)
20  CASO CO
30      ESCOLHA ALEAT. UM SITIO X NA REDE
40      CASO (X=OCUPADO)
50          ADSORCAO FALHA (VA PARA 220)
60      CASO (X=VAZIO)
70          SE (NAO HA NN COM O) ENTAO
80              ADSORCAO OCORRE EM X
90          SE (HA PELO MENOS UM NN COM O) ENTAO
100             ESCOLHA ALEAT. UM DOS O PARA REAGIR
110             X E O SITIO DO O ESCOLHIDO FICAM VAZIOS
120 CASO O2
130     ESCOLHA ALEAT. UM PAR DE SITIOS NN [X,Y] NA REDE
130     CASO (X=OCUPADO) OU (Y=OCUPADO)
140         ADSORCAO FALHA (VA PARA 2200)
150     CASO ([X,Y]=[VAZIO,VAZIO])
160         SE (NAO HA NN DE X COM CO)
170             UM O ADSORVE OCORRE EM X
180         SE (HA PELO MENOS UM NN DE X COM CO)
190             ESCOLHA ALEAT. UM DOS CO PARA REAGIR
200             X E O SITIO DO CO ESCOLHIDO FICAM VAZIOS
210             REPITA PASSOS 160 A 200 PARA Y
220 FIM DA TENTATIVA DE ADSORCAO

```

Quando o número de tentativas era igual ao número de sítios da rede contava-se um passo de Monte Carlo (MC).

Variando o valor de  $Y$ , são geradas configurações como as mostradas na Figura 7. Observa-se que, para valores pequenos de  $Y$ , todos os sítios da rede ficam ocupados por O. Para valores grandes de  $Y$  ocorre que o CO ocupa toda a rede. No entanto, para alguns valores intermediários de  $Y$  a reação se mantém durante todo o tempo da simulação <sup>5</sup>, para redes grandes.

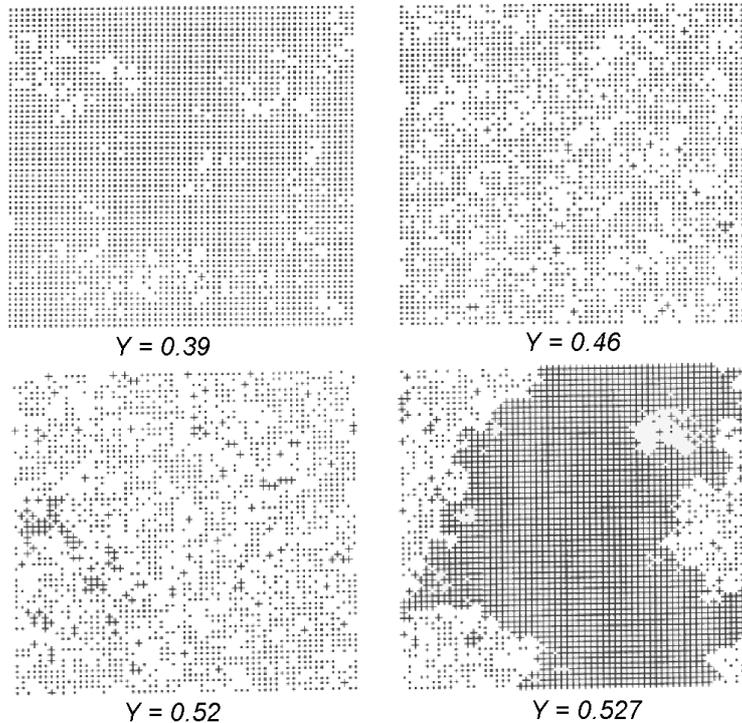


Figura 7: Rede de  $60 \times 60$  sítios. Átomos de CO são representados por “+”, de O são representados por “.” e sítios vazios estão em branco. Figura adaptada da ref. [11].

<sup>5</sup>Há vários métodos simulacionais usados para o estudo das transições de fase no modelo ZGB, baseados em simulações de Monte Carlo (MC). Os detalhes podem ser encontrados em [39, 40]. Em geral, o valor de  $Y$  é fixo enquanto as frações na superfície podem flutuar. Ziff e Brosilow [41] desenvolveram um método alternativo, em que a fração de CO é fixa e o valor de  $Y$  pode flutuar (*constant coverage method*). Mai e von Niessen propuseram um tratamento baseado em autômatos celulares [42]

Outros resultados [43, 44] confirmaram a existência de três fases estacionárias distintas para o modelo ZGB: Para valores suficientemente pequenos da probabilidade de chegada de CO,  $0 < Y < y_1 \approx 0.391$ , o sistema sempre acabará aprisionado em um estado envenenado por oxigênio. No ponto  $Y = y_1$  observa-se uma transição contínua para uma fase ativa, em que as reações prosseguem indefinidamente. Tal fase persiste até  $Y = y_2$ , onde acontece uma transição de primeira ordem para um estado envenenado por CO. O diagrama de fases para o modelo é mostrado na Figura 8. A riqueza do diagrama é devida à assimetria na absorção das espécies. De fato,

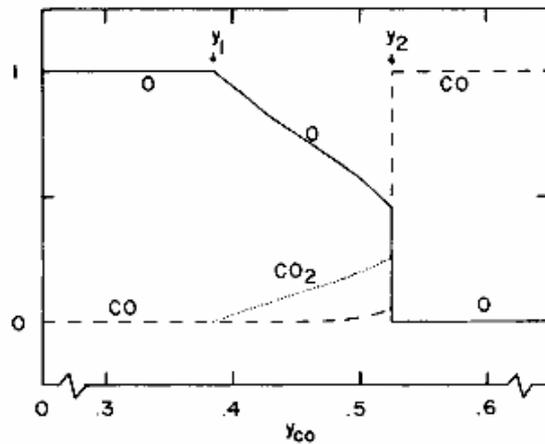


Figura 8: Diagrama de fases para o modelo ZGB, conforme ref. [12]

o modelo monômero-monômero<sup>6</sup> não apresenta uma fase reativa, havendo apenas uma transição da fase envenenada por  $A$  para a fase envenenada por  $B$  no ponto  $Y_A = \frac{1}{2}$ . Daremos alguns argumentos heurísticos a favor deste fato<sup>7</sup>. Estados com uma fração pequena de CO são instáveis, o que é verificado pela transição para o estado envenenado por CO ser de primeira ordem. Tal instabilidade ocorre porque, se muitos sítios estão ocupados por CO, restam poucos pares de sítios primeiros vizinhos disponíveis para a adsorção do  $O_2$ . Como o CO só precisa de um sítio, a tendência é que ele preencha os espaços vazios, de forma que tais configurações ricas

<sup>6</sup>Ou modelo A-B, que prevê cada espécie adsorvendo em um único sítio [45].

<sup>7</sup>Veja, por exemplo, [46].

em CO são extremamente instáveis na direção do envenenamento por CO. Já um estado com alta concentração de O não é instável, por um argumento semelhante: Se a rede está quase completa por O, é mais provável que haja um número maior de sítios isolados (lembre que o O<sub>2</sub> precisa de dois sítios vazios), o que favorece a adsorção de CO, que reage imediatamente. Isto cria uma competição entre o crescimento destes aglomerados de sítios vazios e a tendência ao envenenamento por O.

O sucesso do modelo veio desse fato de que ele era capaz de reproduzir qualitativamente bem os resultados experimentais (Figura 4) a partir de regras simples para os passos elementares da reação. Na verdade, o envenenamento por oxigênio não é observado experimentalmente [35], porque o oxigênio não bloqueia a adsorção de CO. De qualquer forma, não podemos esperar que um modelo simples seja capaz de representar toda a complexidade dos processos físicos e químicos que ocorrem mesmo nos mais simples sistemas catalíticos estudados em laboratório. Ainda assim, o modelo por apresentar dois tipos diferentes de transição de fase é um exemplo interessante para os estudos teóricos de sistemas fora do equilíbrio<sup>8</sup>, além de servir de base para modelos mais elaborados e ser útil no entendimento do comportamento de um processo catalítico real.

Para tentar explicar uma gama maior de observações experimentais, foram propostas diversas extensões e variações do modelo ZGB. Duas delas serão discutidas neste capítulo: a inclusão da desorção não reativa de CO, e uma variação que permite a existência, pelo menos por um certo tempo, de pares O-CO primeiros vizinhos na rede. Antes faremos uma revisão das teorias tipo campo médio, que serão aplicadas em todos esses modelos.

### 3.2.1 Teorias cinéticas de campo médio

Logo após a publicação do trabalho de Ziff e colaboradores, Dickman [47] desenvolveu uma teoria tipo campo médio para o modelo ZGB, que se baseava em

---

<sup>8</sup>Neste trabalho focaremos nossa atenção na transição de primeira ordem. No modelo, a transição para a fase envenenada por O<sub>2</sub> é um exemplo de um *ponto crítico de não-equilíbrio* [11]: as correlações temporais e espaciais se tornam de longo alcance em sua vizinhança. Podemos definir então uma série de expoentes críticos, como para a fração de sítios vazios,  $\bar{\rho}_v$ , que obedece a uma lei de potência,  $\bar{\rho}_v \propto (Y - y_1)^\beta$ . Foi verificado que essa transição pertence à classe de universalidade da percolação dirigida [44].

aproximações de aglomerados. As teorias de campo médio deste tipo freqüentemente são úteis na obtenção de uma idéia do diagrama de fase.

### Aproximação de sítios (revista)

A aproximação de sítios assume homogeneidade espacial e despreza todas as correlações entre as espécies adsorvidas. Neste nível, as variáveis dinâmicas são as frações de CO e O na rede,  $\theta_{co}$  e  $\theta_o$ , respectivamente. A fração de sítios vazios é dada por  $\theta_v = 1 - \theta_{co} - \theta_o$ . Para simplificar a notação, e para enfatizar o caráter de monômero da molécula CO no modelo, a partir de agora denotaremos o monômero CO simplesmente por  $c$  ( $\theta_c \equiv \theta_{co}$ ).

No modelo ZGB as reações entre  $c$  e  $o$  são instantâneas, de forma que existe uma estrita proibição da existência de pares  $c - o$ . As formulações anteriores [47] efetivamente ignoravam esta proibição, levando ao aparecimento de um estado absorvente no qual uma pequena fração (cerca de 0,2 por cento) dos sítios estão ocupados por  $o$ , enquanto os restantes estão ocupados por  $c$ . A eliminação deste efeito não físico é uma motivação para reformular a aproximação. Prover uma base sistemática para a análise QE é outra. Na ausência de quaisquer proibições, a aproximação de sítios trata cada sítio como estatisticamente independente dos demais, *exceto* pelo fato de que  $\theta_{oc} = \theta_{co} = 0$ . (Nós usamos  $\theta_{ij}$  para denotar a probabilidade conjunta de que, em uma rede quadrada, o primeiro sítio do par está no estado  $i$  e o outro no estado  $j$ . Por simetria  $\theta_{ji} = \theta_{ij}$ .)

Em uma rede quadrada de  $N$  sítios (com condições periódicas de contorno, de forma que cada sítio possui exatamente quatro primeiros vizinhos), existem  $2N$  pares de sítios. Sejam  $N_i$  o número de sítios no estado  $i$  e  $N_{ij}$  o número de pares nos estados  $i$  e  $j$ , usando a mesma convenção usada para  $\theta_{ij}$ . Então nós temos as relações

$$N_v = \frac{1}{2}(N_{vv} + N_{vo} + N_{vc}) \quad (3.2)$$

$$N_o = \frac{1}{2}(N_{oo} + N_{vo}) \quad (3.3)$$

e

$$N_c = \frac{1}{2}(N_{cc} + N_{vc}) \quad (3.4)$$

Denotando por  $\theta_{o|o}$  a probabilidade condicional de que um sítio possua um átomo  $o$ , dado que um de seus primeiros vizinhos também possui, temos

$$N_{oo} = 2N_o\theta_{o|o} = 2N_o\frac{\theta_o}{\theta_o + \theta_v} \quad (3.5)$$

onde usamos o fato de que se um sítio está ocupado por  $o$ , então seu primeiro vizinho não pode possuir um  $c$ . Pela mesma razão

$$N_{ov} = 2N_o\frac{\theta_v}{\theta_o + \theta_v} \quad (3.6)$$

$$N_{cc} = 2N_c\frac{\theta_c}{\theta_c + \theta_v} \quad (3.7)$$

e

$$N_{cv} = 2N_c\frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \quad (3.8)$$

Combinando as eqs. (3.2), (3.6) and (3.8) nós então obtemos

$$N_{vv} = 2N_v \left[ 1 - \frac{\theta_o}{\theta_o + \theta_v} - \frac{\theta_c}{\theta_c + \theta_v} \right] \quad (3.9)$$

Note que em geral  $N_{vv} < 2N_v\theta_v$ , que é o valor que teríamos na ausência da proibição contra pares  $c-o$ . Para eliminar tais pares, os sítios vazios devem ser redistribuídos para criarem mais pares  $v-o$  e  $v-c$  que estariam presentes sob uma mistura completamente aleatória, e nesta redistribuição o número de pares  $v-v$  é reduzido.

Agora, lembrando que  $\theta_{ij} = N_{ij}/2N$  e  $\theta_{i|j} = \theta_{ij}/\theta_j$ , nós podemos associar taxas a cada um dos vários eventos de adsorção e reação presentes no modelo. Considere, por exemplo, a adsorção não reativa de  $c$ . Este evento ocorre a uma taxa intrínseca de  $Y$ , e requer um sítio vazio cujos quatro primeiros vizinhos estejam livres de  $o$ . A probabilidade de que um sítio não abrigue  $o$ , dado que um de seus primeiros vizinhos está vago é dada por  $1 - \theta_{o|v} = \theta_v/(\theta_o + \theta_v)$ . Como temos quatro primeiros vizinhos

Tabela 1: Aproximação de sítios para o modelo ZGB

Evento	Taxa	$(c, v)$ para
1. $v + c \downarrow \rightarrow c$	$W_1 = Y\theta_v\alpha$	$(c + 1, v - 1)$
2. $v + c \downarrow \rightarrow v$	$W_2 = Y\theta_v(1 - \alpha)$	$(c, v + 1)$
3. $vv + oo \downarrow \rightarrow oo$	$W_3 = (1 - Y)\theta_{vv}\gamma^2$	$(c, v - 2)$
4. $vv + oo \downarrow \rightarrow vo$	$W_4 = 2(1 - Y)\theta_{vv}\gamma(1 - \gamma)$	$(c - 1, v)$
5. $vv + oo \downarrow \rightarrow vv$	$W_5 = (1 - Y)\theta_{vv}(1 - \gamma)^2$	$(c - 2, v + 2)$

em uma rede quadrada, e assumimos a independência entre eles, temos que a taxa<sup>9</sup>  $W_1$  de adsorção não reativa de  $c$  é

$$W_1 = Y\theta_v \left( \frac{\theta_v}{\theta_o + \theta_v} \right)^4 \equiv Y\theta_v\alpha \quad (3.10)$$

As taxas para os outros eventos, enumerados na Tabela I, são obtidas de maneira semelhante, e sua derivação detalhada consta no apêndice A. Na tabela utilizamos a notação

$$\theta_{vv} = \theta_v \left[ 1 - \frac{\theta_o}{\theta_o + \theta_v} - \frac{\theta_c}{\theta_c + \theta_v} \right] \quad (3.11)$$

e

$$\gamma = \left( \frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v} \right)^3 \quad (3.12)$$

A contribuição de um dado processo para a evolução temporal da fração de um reagente  $i$  na superfície é dada pelo produto entre sua taxa e o número de moléculas adsorvidas do tipo  $i$ . Se há reação e os reagentes adsorvidos são consumidos, temos uma contribuição negativa. Desta forma, obtemos as seguintes equações de movimento:

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_o &= 2W_3 + W_4 - W_2 \\ \dot{\theta}_c &= W_1 - W_4 - 2W_5 \end{aligned} \quad (3.13)$$

<sup>9</sup>Que pode também ser interpretada como o número esperado de eventos por sítio por unidade de tempo

Substituindo as taxas da Tabela 1, e após uma álgebra simples, resulta:

$$\begin{aligned}\dot{\theta}_o &= 2\bar{Y}\theta_{vv}\gamma - Y\theta_v(1 - \alpha) \\ \dot{\theta}_c &= Y\theta_v\alpha - 2\bar{Y}\theta_{vv}(1 - \gamma)\end{aligned}\quad (3.14)$$

A Figura 9(a) mostra o resultado de uma integração numérica das eq. (3.14). Estas equações apresentam dois tipos de estados estacionários: estados absorventes em que  $\theta_v = 0$  e estados estacionários ativos. O valor do parâmetro de ordem na transição de primeira ordem nesse tipo de aproximação depende da condição inicial da rede, e é máximo para  $\theta_v = 1$ . Com esta condição, obtemos uma transição de fase no valor<sup>10</sup>  $y_s^> = 0.56101(1)$ . Este valor é um ponto espinodal, que representa o limite de estabilidade de uma fase meta-estável. A natureza dessa transição de primeira ordem, e o significado desse ponto espinodal, são discutidas com mais detalhes no Apêndice B.

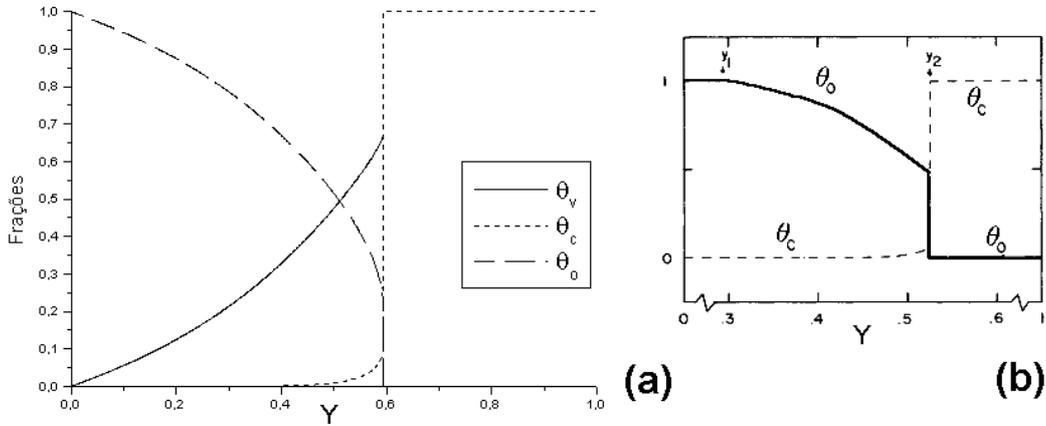


Figura 9: Diagrama de fases para o modelo ZGB: (a) aproximação de sítios (fig. do autor) (b) aproximação de pares (fig. da ref. [44]).

Esta formulação que apresentamos é uma versão melhorada da aproximação de sítios apresentada em [47]. Naquela formulação encontra-se  $Y_s^> = 0.5615$ , mas, como afirmamos, o estado final (for  $Y > Y_s^>$ ) possui uma pequena quantidade de

<sup>10</sup>O número entre parêntesis representa a incerteza na última casa decimal.

$o$  na fase envenenada por  $c$ , em contradição com a proibição de pares  $c-o$  primeiros vizinhos. Nossa formulação elimina essa falha e fornece uma estimativa um pouco mais acurada para  $Y_s^>$ .

### Aproximação de pares

A aproximação de sítios é a mais simples de uma série de aproximações, baseadas em aproximações de aglomerados<sup>11</sup>, uma idéia vinda de estudos de transição de fase em modelos de rede (aproximação de Kikuchi[48]). A idéia deste tipo de aproximação é de escrever as equações cinéticas para as variáveis dinâmicas (microscópicas), e a partir delas obter os valores macroscópicos, como a fração da rede ocupada por uma espécie. No caso de sítios, as variáveis foram as concentrações dos sítios. No caso de pares utilizamos as concentrações de pares de primeiros vizinhos, como  $vv$ ,  $vc$ ,  $oo$ , etc.

A vantagem de pares é que, se as correlações no modelo não forem de longo alcance, podemos obter uma boa aproximação quantitativa para o modelo. Isto é o que acontece no caso do modelo ZGB, onde a aproximação de pares fornece uma imagem fiel do diagrama de fases, incluindo a transição de segunda ordem. No entanto, o valor dos pontos críticos, como o da transição de segunda ordem não são determinados com precisão<sup>12</sup>. Em geral, os resultados se tornam progressivamente melhores com o aumento do número de sítios.

No entanto, o vínculo do modelo ZGB sobre a proibição dos pares  $oc$  na rede complica ainda mais a abordagem, e deixa mais tediosos os cálculos<sup>13</sup>. Por esses motivos, apenas apresentamos, na Figura 9b, o diagrama de fases obtido pela aproximação de pares para o modelo ZGB. Note a semelhança com o diagrama real (Figura 8). No Apêndice A discutiremos como obter a aproximação de pares para um modelo com taxa finita de reação.

<sup>11</sup> *Cluster ou n-site approximations.*

<sup>12</sup> Em tais pontos, conforme mencionamos na nota de rodapé 8 à página 21, o comprimento de correlação diverge.

<sup>13</sup> O leitor pode consultar [47] ou [49].

### 3.2.2 Extensões do modelo ZGB

Uma extensão simples do modelo ZGB é a inclusão de desorção não reativa de CO <sup>14</sup> [50]. Suponha que cada molécula de CO deixe a rede espontaneamente a uma taxa  $k$ . Assim, temos mais um evento a ser acrescentado à Tabela 1: o evento  $c \rightarrow v$ , que ocorre a uma taxa de  $k\theta_c$ . Neste caso, o segundo membro da equação para a variação de  $\theta_c$  do sistema (3.3) fica acrescida de um termo  $-k\theta_c$ . Agora o modelo possui dois parâmetros externos,  $Y$  e  $k$ . Com  $k \rightarrow 0$ , recuperamos o modelo original. Uma consequência desta modificação é que o estado envenenado por CO não mais existe, de forma que o modelo só possui um estado absorvente.

Tomé e Dickman [51], através de simulações, simultaneamente com Brosilow e Ziff [52], verificaram que para valores pequenos de  $k$  ainda havia uma transição, entre uma fase pobre e uma fase rica em CO. Entretanto, a partir de uma probabilidade crítica  $k_c$ , as duas fases coalescem e a distinção deixa de existir. Assim, a transição do estado ativo para o estado rico em CO é de primeira ordem para valores de  $k$  menores do que  $k_c$  e contínua em  $k_c$ . Para  $k > k_c$ , não há mais transição<sup>15</sup>.

O valor de  $k_c$  encontrado nas simulações foi  $k_c = 0,04060(5)$ , enquanto a análise de campo médio fornece  $k_c = 0,2170927$ .

## 3.3 Modelo com reação não-instantânea

Como vimos na seção anterior, um dos grandes complicadores no cálculo das taxas dos processos envolvidos na reação era a proibição de pares reagentes em sítios vizinhos. Nesta variação do modelo [53], tal condição é relaxada. Desta forma, agora

<sup>14</sup>A desorção não reativa de CO é um fenômeno observado experimentalmente a temperaturas altas, conforme ilustrado na Figura 5 deste capítulo. Também observa-se que a desorção de O é desprezível em comparação com a de CO.

<sup>15</sup>O ponto crítico  $k_c$  deve depender do tamanho linear da rede,  $L$ , segundo a seguinte lei de escala:

$$k_c(L) - k_c^\infty = aL^{-1/\nu} \quad (3.15)$$

onde  $k_c^\infty$  é a taxa de desorção crítica no limite de tamanho infinito e  $\nu$  é o expoente crítico do comprimento de correlação. A partir da análise de suas simulações para diversos  $L$ , Tomé e Dickman encontraram o expoente  $\nu = 1$ , consistente com a classe de universalidade do modelo de Ising.

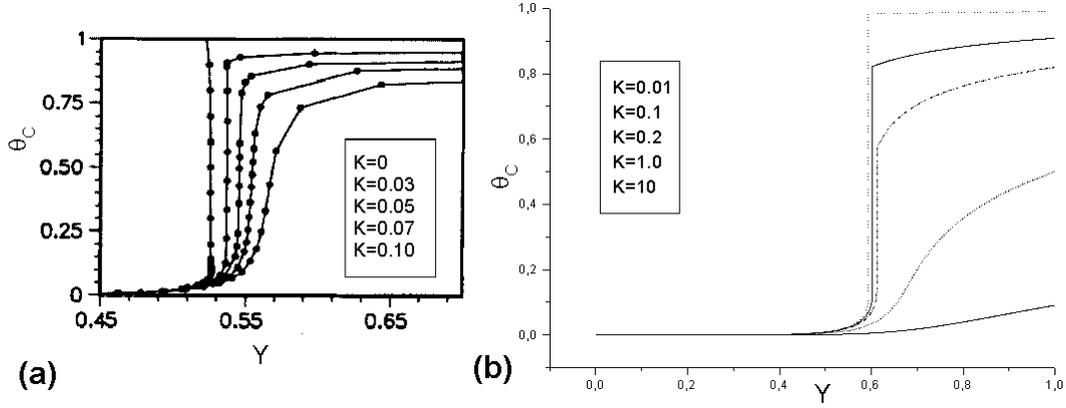


Figura 10: Diagrama de fases para o modelo ZGB com desorção de CO: (a) Pelas simulações (da ref. [52]) e (b) pela aproximação de sítios.

Tabela 2: Aproximação de sítios para o modelo RNI

Evento	Taxa	$(c, v)$ para
1. $c \downarrow$	$W_1 = \theta_v Y$	$(c + 1, v - 1)$
2. $oo \downarrow$	$W_2 = 2\theta_v^2(1 - Y)$	$(c, v - 2)$
3. $oc \uparrow$	$W_3 = 4R\theta_c\theta_o$	$(c - 1, v + 2)$

existe um tempo *finito* de reação, definido como tempo médio requerido para que átomos de O e CO adjacentes reajam entre si. O inverso deste tempo de reação será a taxa de reação  $R$  (a desorção instantânea do  $\text{CO}_2$  produzido continua mantida). Chamaremos este modelo de modelo com reação não-instantânea (RNI).

Como podemos ver na Tabela 2, as taxas ficam bem mais simples. De modo análogo ao feito anteriormente, obtemos as equações cinéticas no nível de sítios:

$$\begin{aligned}\dot{\theta}_o &= 2(1 - Y)\theta_v^2 - 4RY\theta_o\theta_c \\ \dot{\theta}_c &= Y\theta_v - 4RY\theta_o\theta_c\end{aligned}\quad (3.16)$$

Podemos obter algumas informações acerca da localização do ponto de transição. Procuramos as soluções estacionárias, i.e, aquelas em que  $\dot{\theta}_o$  e  $\dot{\theta}_c$  são nulas. Uma solução é a solução trivial,  $\theta_v = 0$ , relacionada aos estados envenenados. A outra

solução estacionária do sistema (3.5) é dada por

$$\theta_v = \frac{Y}{2(1-Y)} \quad (3.17)$$

. Como temos a condição de que  $\theta_v \leq 1$ , obtemos uma cota superior para o valor da transição:

$$\frac{Y}{2(1-Y)} \leq 1 \Rightarrow y_s^> \leq 2/3. \quad (3.18)$$

Podemos fazer uma análise assintótica do comportamento de  $y_s^>$  para  $R \rightarrow 0$ , observando que  $\theta_c = 2Y^2(1-Y)/R(2-3Y)^2$ . No estado envenenado,  $\theta_c = 1$ , o que nos leva a

$$2Y^2(1-Y) = R(2-3Y)^2 \quad (3.19)$$

No limite de  $R$  e  $Y$  pequenos,  $2Y^2 \sim 4R$ , e daí,

$$y_s^> \sim \sqrt{2R}, \text{ quando } R \rightarrow 0. \quad (3.20)$$

Da mesma forma,  $y_s^> \rightarrow 2/3$  quando  $R \rightarrow \infty$ . Este valor é diferente da aproximação de sítios do modelo ZGB original. Uma vez que  $\lim_{R \rightarrow \infty} y_s \neq y_{s,ZGB}$  o limite de reação infinita é singular. Isto era de se esperar pelo fato de que a condição de reação instantânea impõe certos vínculos nas configurações, alterando a forma algébrica das equações de campo médio.

Na Figura 11 vemos o diagrama de fases pela aproximação de sítios para este modelo, para varios valores de  $R$ . Em particular, para  $R \rightarrow \infty$ ,  $\theta_c$  e  $\theta_o$  não podem ambos ser diferentes de zero<sup>16</sup>, enquanto as duas frações são diferentes de zero na fase ativa do modelo ZGB. Para valores menores de  $R$ , o valor da transição é deslocado para baixo, reduzindo a região ativa. Fisicamente, este comportamento se deve ao fato de que com  $R$  pequeno sobram poucos sítios vazios na rede, que são mais facilmente ocupados por moléculas de CO, que necessitam de apenas um sítio vazio. Em termos da aproximação de sítios, este comportamento é reproduzido em parte pela redução da taxa  $W_3$ , que tem um efeito competitivo com o envenenamento, liberando sítios ocupados.

No Apêndice A discutimos a aproximação de pares para este modelo.

<sup>16</sup>Esta conclusão pode ser obtida de uma análise direta das equações de campo médio.

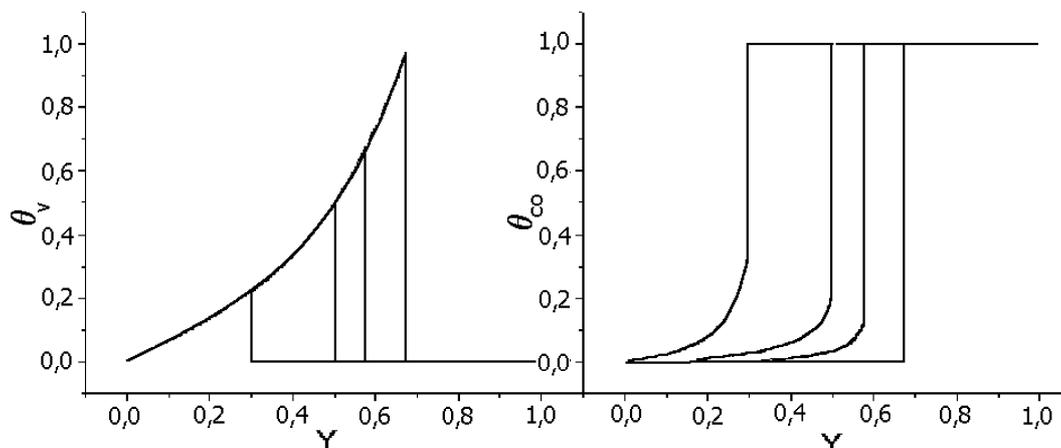


Figura 11: Diagrama de fases obtido pela aproximação de sítios: (a) fração de sítios vazios, (b) fração de sítios com  $c$ , para o modelo RNI.  $R = 0.1, 1, 4$  e  $10^6$ .

### 3.4 Sistemas finitos

Se a rede é finita, então as flutuações nas coberturas das espécies adsorvidas resultam em uma saturação completa com o passar do tempo. Em uma reação monômero-monômero, ben-Avraham [54] mostrou que a lei de potência  $t_0 \simeq 2N$  é aplicável para o tempo médio de envenenamento  $t_0$ . No entanto eles verificaram que no caso do monômero-dímero o tempo de envenenamento segue uma lei exponencial,  $t_0 \simeq \exp N^{1/2}$ . O longo tempo de envenenamento no último caso é de fato equivalente a dizer que o estado estacionário ativo, previsto por simulações de Monte Carlo para a reação monômero-dímero é real, mesmo para redes finitas (porém grandes).

Nos últimos anos surgiram estudos simulacionais [55, 56, 57], e experimentais [58, 59] que tratavam de sistemas de catálise em escala nanométrica, da ordem de algumas dezenas ou centenas de átomos. Em sistemas pequenos, não observamos um estado reativo estacionário. Os únicos estados estacionários são os envenenados.

Um dos poucos estudos teóricos sobre a cinética das reações nessa escala de tamanho, apresentado por Zhdanova [60], tratava do caso de partículas ultra-pequenas, modeladas por uma rede  $2 \times 2$ . A abordagem baseava-se em escrever a equação mestra exata para a rede. Mesmo para uma rede tão pequena, surgem

dificuldades, que levaram a autora a fazer uma série de restrições que reduziram o número de configurações possíveis para um total de apenas 22, de 7 tipos diferentes. O modelo estudado não era o ZGB original, pois previa desorção de CO e a adsorção de O se dava nos segundos vizinhos, de forma que os estados absorventes foram suprimidos. Assim torna-se possível integrar a equação mestra exata e obter a distribuição estacionária das frações.

Nós fazemos um estudo de tais sistemas finitos, porém sob outra abordagem, que permite estudar modelos como o ZGB, que mantêm estados absorventes. Baseados nos recentes estudos sobre as distribuições quase-estacionárias(QE) em processos de Markov finitos com um estado absorvente [20, 58, 61], escrevemos a equação mestra truncada em uma aproximação de aglomerados. Utilizamos métodos numéricos para gerar as distribuições. O método permite uma integração da equação mestra aproximada para diversos tamanhos, permitindo estudar os efeitos puramente de tamanho finito, bem como, através de extrapolações, obter as informações do comportamento do sistema no limite de tamanho infinito. Este método será apresentado de forma detalhada no próximo capítulo.

## 4 *Distribuições Quase-Estacionárias*

Processos estocásticos markovianos com estados absorventes em sistemas finitos podem apresentar dois comportamentos qualitativamente diferentes para um dado tempo. Dependendo dos parâmetros de controle, ou o processo está extinto após haver atingido um dos estados absorventes, ou o processo se mantém no subconjunto de estados transientes. No último caso, a distribuição do processo pode ser encontrada condicionando-se que o evento de absorção ainda não ocorreu. Para tempos longos, a distribuição condicional resultante é aproximada por uma distribuição condicional estacionária, a chamada distribuição quase-estacionária. Neste capítulo, desenvolvemos essa idéia, ilustrada por exemplos simples. Em seguida mostramos como obter a distribuição QE numericamente, de um modo eficiente. Como contribuição original desta sessão, estudamos as distribuições QE no modelo ZGB em um grafo completo<sup>1</sup>.

### 4.1 Introdução

Em modelos com uma transição de fase para um estado absorvente, o único estado estacionário que pode existir, em um sistema finito, é o próprio estado absorvente. Este comportamento se deve às flutuações que, inevitavelmente, levam os sistemas finitos para a fase congelada. O estado ativo, caso exista, deve emergir apenas no limite macroscópico.

---

<sup>1</sup>Neste capítulo, exceto quando explicitado, os créditos das figuras são do próprio autor desta dissertação

Por outro lado, sabemos que simulações tratam necessariamente de sistemas finitos. Então seria interessante se pudessemos obter as propriedades do estado ativo a partir de estudos de sistemas finitos. Isto pode ser feito se, para tamanhos razoavelmente grandes o processo apresentar um regime quase-estacionário<sup>2</sup>, no qual suas propriedades independem do tempo, enquanto o sistema não cair no estado absorvente.

Essa idéia de distribuições quase estacionárias (QE) surgiu em 1947, com o trabalho do matemático russo Yaglom [63]. Em seu artigo, Yaglom mostrava que a distribuição da população, condicionada a um valor limite, na  $n$ -ésima geração do processo de Galton-Watson<sup>3</sup> sempre existia no regime subcrítico. Um dos primeiros usos do termo quase-estacionariedade (*quasi-stationarity*)<sup>4</sup> foi nos trabalhos do matemático britânico Bartlett [64]. Nos anos 60 surgiram diversos trabalhos, como o de Darroch e Seneta [65], que visavam formular uma teoria geral para as condições de quase-estacionariedade em processos Markovianos finitos.

Desde então, as distribuições quase-estacionárias extrapolaram o domínio da matemática pura e encontraram aplicação em diversos contextos<sup>5</sup>, como, por exemplo, genética [66], epidemiologia [67], ecologia [68], telecomunicações [69] e cinética química [70].

Mais recentemente, Dickman e Vidigal [20] desenvolveram métodos tipo campo médio para estudar o estado quase-estacionário de sistemas finitos com um estado absorvente. Em seu trabalho, eles utilizam tais métodos para construir as dis-

---

<sup>2</sup>Nem todo processo com um estado absorvente admite uma distribuição QE. Como exemplo, citamos o processo de decaimento exponencial, que possui as taxas de transição  $W_{m \rightarrow n} = m\delta_{n,m-1}$ . Em geral, um regime quase-estacionário é esperado se a descrição macroscópica do processo admite um estado estacionário ativo. As condições rigorosas para a determinação da existência da distribuição QE para um processo Markoviano são discutidas em [62], entre outros.

<sup>3</sup>O processo de ramificação ou de Galton-Watson representa o tamanho das gerações sucessivas de uma população que evolui por replicações aleatórias independentes e identicamente distribuídas dos indivíduos-pais. Um único indivíduo forma a geração zero. Cada indivíduo tem probabilidade  $p_k$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$  de gerar exatamente  $k$  novos indivíduos; os descendentes diretos da  $n - 1$ -ésima geração constituem a  $n$ -ésima geração. O processo continua para sempre, ou até que alguma geração se torne extinta.

<sup>4</sup>Na literatura matemática também encontramos com frequência o termo “limites de Yaglom” se referindo às distribuições QE.

<sup>5</sup>Uma extensa bibliografia contendo mais de três centenas de artigos e livros sobre distribuições QE foi organizada por Pollett, e está disponível *online* em: <http://www.maths.uq.edu.au/~pkp/papers/qsds.html>.

tribuições QE para vários processos de Markov em tempo contínuo, como o processo de contato<sup>6</sup> (PC) e o processo de Malthus-Verhulst<sup>7</sup> (MVP). Posteriormente, Atman e Dickman [71] estudaram as distribuições QE para um processo de Markov em tempo discreto, o autômato celular estocástico de Domany-Kinzel<sup>8</sup> (DKCA). A abordagem deste capítulo é baseada principalmente nesses últimos trabalhos.

## 4.2 Definindo a distribuição QE

Considere um processo estocástico markoviano que admita os estados  $n = 0, 1, \dots, N - 1, N$ , em tempo contínuo. Tomemos este processo tal que o estado  $n = 0$  seja absorvente<sup>9</sup>, e de forma que sua descrição macroscópica ( $N \rightarrow \infty$ ) admita um estado estacionário ativo ( $n_{est} > 0$ ). Então esperamos que, saindo de um estado inicial (transiente), a distribuição de probabilidade dos estados,  $P_n(t)$ , sofra uma bifurcação em duas componentes, uma com todo o peso no estado absorvente, e a outra,  $P_n^s(t)$ , concentrada próxima ao valor estacionário macroscópico. Fora do limite macroscópico, fica claro que  $P_0(t) \rightarrow 1$ , no limite de  $t \rightarrow \infty$ , que independe da nossa distribuição inicial.

Definimos uma *probabilidade de sobrevivência*,  $S(t)$ , somando sobre a probabilidade dos estados transientes:

$$S(t) = \sum_{n \geq 1} P_n(t). \quad (4.1)$$

Desta forma, para  $t \rightarrow \infty$ , podemos expressar a distribuição de probabilidade bifurcada como:

$$P_n(t) = P_{abs}(t)\delta_{n,0} + P_n(t)(1 - \delta_{n,0}) \quad (4.2)$$

onde  $P_{abs} = 1 - S(t)$  é a probabilidade de que o processo se extinguiu e  $P_0(t) = 0$ ,

---

<sup>6</sup>Veja a seção 4.3.

<sup>7</sup>O processo MVP descreve uma população com nascimento, morte e saturação devido à competitividade por recursos limitados.

<sup>8</sup>Grosso modo, o DKCA pode ser visto como uma versão do processo de contato em tempo discreto.

<sup>9</sup>Por simplificação, aqui tomamos um processo com apenas um estado absorvente. O mesmo deve valer, *mutatis mutandis*, para processos com mais estados absorventes.

por definição.

Supomos que para tempos longos, a distribuição dos estados transientes tenha atingido um aspecto independente do tempo,  $Q_n$ , com sua variação temporal dada apenas pelo fluxo para o estado absorvente, isto é, aplicamos a condição:

$$P_n(t) = S(t)Q_n, \text{ para } n \geq 1, \quad (4.3)$$

que nos leva à definição da distribuição quase-estacionária:

$$Q_n = \lim_{t \rightarrow \infty} P_n(t)/S(t) \quad (4.4)$$

onde  $Q_0 \equiv 0$ . Para que a expressão acima reflita a distribuição QE ela deve ser normalizada:

$$\sum_{n \geq 1} Q_n = 1 \quad (4.5)$$

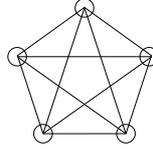
Podemos ainda definir a vida de um estado quase-estacionário como:

$$\tau = 1/A_0, \quad (4.6)$$

onde  $A_0 = \sum_n W_{n \rightarrow 0} Q_n$ . Sendo o destino final do processo o estado absorvente, a vida do estado quase-estacionário (QE) é finita, podendo ser bem longa em um sistema grande.

### 4.2.1 Alguns exemplos simples

Agora que já conhecemos a definição da distribuição QE, apresentaremos dois exemplos de suas aplicações: O primeiro é o processo de contato, que possui um estado absorvente. O segundo é o modelo ZGB, que foi apresentado no capítulo anterior. Em ambos os casos, estudaremos os modelos em um grafo completo, que é uma rede em que cada sítio está conectado igualmente a todos os outros, o que simplificará bastante a análise. Os modelos em grafo completo não possuem uma estrutura espacial definida, de forma que os resultados apresentados nesta seção são uma descrição completa das propriedades para tempos longos, condicionadas à sobrevivência.

Figura 12: Grafo completo com  $N = 5$  sítios.

### Processo de contato em um grafo completo

O processo de contato (PC) foi proposto por Harris [18] em 1974, como um “Toy model” para uma epidemia. No processo de contato, cada sítio está infectado ( $\sigma_i(t) = 1$ ) ou são ( $\sigma_i(t) = 0$ ). Cada sítio infectado se torna são a uma taxa unitária independente dos sítios vizinhos. A infecção ( $\sigma_i(t) = 0 \rightarrow \sigma_i(t) = 1$ ) somente pode ocorrer se pelo menos um dos primeiros vizinhos do sítio em questão estiver infectado. Ela ocorre à taxa  $\lambda m$ , onde  $m$  é a fração de primeiros vizinhos do sítio  $i$  que está infectada. Fica evidente que o estado  $\sigma_i = 0, \forall i$  é absorvente<sup>10</sup>.

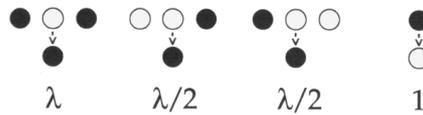


Figura 13: Taxas de transição no processo de contato unidimensional

Este processo é aparentemente o modelo mais simples que exhibe transição de fases em uma dimensão<sup>11</sup>. Harris demonstrou que o modelo, no limite termodinâmico, apresenta um estado ativo estável além do estado absorvente. Tal fato

<sup>10</sup>O processo de contato pode ser visto como um sistema de partículas interagentes residindo em sítios de uma rede e evoluindo de acordo com regras locais e markovianas. Assim, cada sítio da rede pode estar em dois estados, vazio ou ocupado. A infecção equivaleria a um processo de criação auto-catalítica de partículas e a mudança de infectado para são a um processo de aniquilação espontânea de partículas.

<sup>11</sup>Os mecanismos de interação contidos no processo de contato constituem a base para a formulação de diversos modelos de rede que têm como objetivo a descrição de propagação de epidemias, análise de dinâmica populacional e estudo de reações químicas. Por isso, o PC é considerado o “Modelo de Ising” da Mecânica Estatística de transições de fase para um estado absorvente.

tem relevada importância, dado que em sistemas finitos, estudados em simulações numéricas, o estado absorvente sempre é atingido para tempos suficientemente longos.

Em um grafo completo, i.e., em uma rede em que todos os sítios estão conectados entre si, a taxa de infecção é na verdade  $\lambda$  vezes a fração de *todos* os sítios que estão ocupados.

O estado do processo pode ser completamente especificado pelo número de sítios infectados, o qual chamaremos de  $n$ . A matriz de evolução para este processo possui apenas duas taxas de transição não nulas:

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow n-1} &= n \\ W_{n \rightarrow n+1} &= \lambda \frac{n}{N} (N - n) \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde  $N$  é o total de sítios no grafo.

A evolução é dada em termos da seguinte equação mestra (ME):

$$\dot{P}_n = (n+1)P_{n+1} + (n-1)\frac{\lambda}{N}(N-n+1)P_{n-1} - \left[1 + \frac{\lambda}{N}(N-n)\right]nP_n \quad (4.8)$$

Da definição de probabilidade de sobrevivência, eq. (4.1), vem que  $\dot{S}(t) = \sum_{n \geq 1} \dot{P}_n(t)$ , que para o processo de contato gera uma soma telescópica, com resultado  $\dot{S}(t) = -P_1(t)$ . Logo, aplicando a hipótese de quase-estacionariedade,  $P_1(t) = S(t)Q_1$ , temos:

$$\frac{\dot{S}(t)}{S(t)} = -Q_1. \quad (4.9)$$

Substituindo a expressão (4.3) na equação mestra e dividindo por  $S(t)$ , obtemos, para  $n \geq 1$ :

$$\frac{\lambda}{N}(n-1)(N-n+1)Q_{n-1} + (n+1)Q_{n+1} - \left[\frac{\lambda}{N}(N-n)+1\right]nQ_n + Q_1Q_n = 0 \quad (4.10)$$

Desse modo, para um dado  $n$ , a equação acima fornece uma relação para  $Q_{n+1}$  em termos de  $Q_n$  e  $Q_{n-1}$ . Fazendo  $u_n = n \left[ \frac{\lambda}{N} (N - n) + 1 \right]$ , obtemos

$$Q_2 = \frac{1}{2} Q_1 (u_1 - Q_1) \quad (4.11)$$

e

$$Q_n = \frac{1}{n} \left[ (u_{n-1} - Q_1) Q_{n-1} - (n-2)(N-n+2) \frac{\lambda}{N} Q_{n-2} \right] \quad (4.12)$$

para  $n = 2, \dots, N$ . Vemos que a distribuição QE é completamente determinada uma vez que  $Q_1$  é conhecida, e aplicando a condição de normalização, dada pela eq. (4.5).

Como em geral não conhecemos  $Q_1$  de antemão, podemos iterar a relação (4.12) da seguinte forma: Começamos com um chute para  $Q_1$  e calculamos os  $Q_n$  correspondentes e o valor de  $S = \sum_{n=1}^N Q_n$ . Repetimos este procedimento, agora com  $Q'_1 = Q_n/S$ . Após um número pequeno de passos,  $S \rightarrow 1$ , ponto em que os  $Q_n$  representam a distribuição QE, com a precisão desejada.

As distribuições QE de probabilidade do PC em um grafo completo, para  $\lambda = 1, 2$  e  $\lambda = 2$  são mostradas na Figura 14, para grafos de vários tamanhos. A equação macroscópica<sup>12</sup> para a fração de sítios ocupados,  $\rho(t)$ , dada por

$$\dot{\rho} = (\lambda - 1)\rho - \lambda\rho^2, \quad (4.13)$$

prevê, além do estado estacionário trivial,  $\rho = 0$ , um estado ativo em  $\rho^* = (\lambda - 1)/\lambda$ , se  $\lambda > 1$ . Se  $\lambda < 1$  só temos o estado estacionário trivial. Em  $\lambda = 1$  há uma transição de fase de segunda ordem<sup>13</sup>.

Analisando a Figura 14, verificamos que, para  $N \rightarrow \infty$ , a distribuição das densidades,  $P(n/N)$ , tende para uma distribuição tipo delta de Dirac, concentrada no valor macroscópico,  $\rho^* = 1/6 \simeq 0.1667$  para  $\lambda = 1.2$  e  $\rho^* = 1/2$  para  $\lambda = 2.0$ . Esse comportamento é o esperado para todo o intervalo de variação do parâmetro de ordem  $\lambda$ , como vemos na figura 15, que mostra o diagrama de fase obtido através

<sup>12</sup>A equação macroscópica pode ser obtida da seguinte forma. Sendo  $\langle n \rangle$  o valor esperado para o número de sítios ocupados, vemos das taxas (4.7) que  $\langle \dot{n} \rangle = -\langle n \rangle + \lambda \langle n \rangle (N - \langle n \rangle)/N$ . Tomando o limite para a fração de sítios ocupados,  $\rho(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle n \rangle / N$ , obtemos que  $\dot{\rho} = \rho + \lambda(1 - \rho) = (\lambda - 1)\rho - \lambda\rho^2$ .

<sup>13</sup>Estes resultados vêm diretamente das soluções estacionárias para a eq.(4.13). A solução ativa não pode existir para  $\rho > 1$  pois esta gera uma fração *negativa* de partículas.

das distribuições QE<sup>14</sup>.

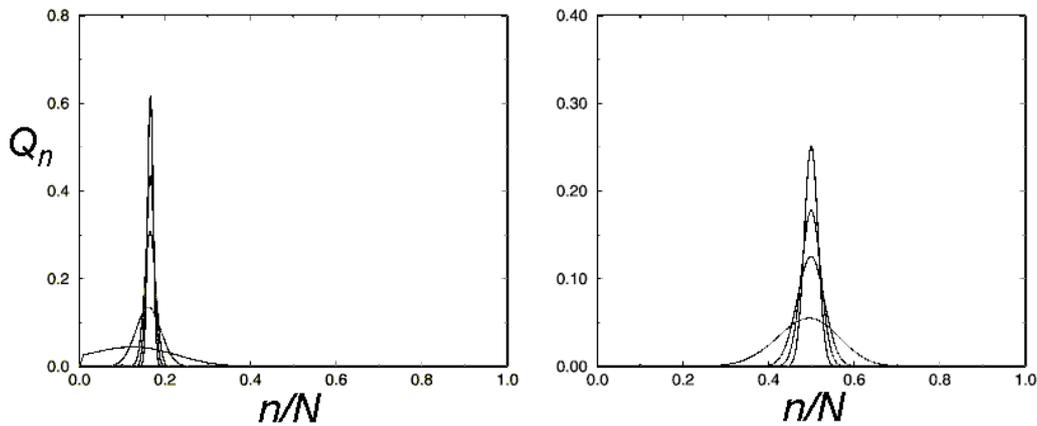


Figura 14: Distribuições quase-estacionárias para o processo de contato em um grafo completo. Esquerda:  $\lambda = 1.2$  e  $N = 100, 500, 1000, 5000$  e  $10000$ . Direita:  $\lambda = 2.0$  e  $N = 100, 500, 1000$ , e  $2000$ .

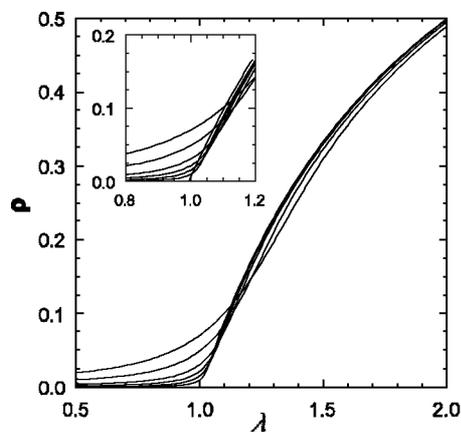


Figura 15: Atividade quase-estacionária para o processo de contato em um grafo completo,  $N = 100, 200, 500, 1000$  e  $2000$ , de cima para baixo, e da esquerda para a direita. Detalhe: região crítica, incluindo a curva para o limite de tamanho infinito. (Figura da ref. [20]).

<sup>14</sup>Uma análise mais completa das propriedades do estado QE para o processo pode ser encontrada em [20].

### Modelo ZGB em um grafo completo

Em um grafo completo, contendo  $N$  sítios, somente espécies do mesmo tipo (ou O ou CO) podem estar adsorvidas ao mesmo tempo. Podemos dessa forma caracterizar o estado do sistema completamente por uma única variável,  $n$ , com  $-N \leq n \leq N$ . O valor absoluto de  $n$  representa o número de sítios ocupados no grafo. O número de sítios vazios é dado por  $N - |n|$ . Definiremos como  $-N$  o estado absorvente envenenado por O, e como  $N$  o estado absorvente envenenado por CO.

Cada evento de adsorção ocasiona uma das seguintes possíveis transições:

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow n+1} &= Y \left(1 - \frac{|n|}{N}\right) \\ W_{n \rightarrow n-2} &= (1 - Y) \left(1 - \frac{|n|}{N}\right) \left(1 - \frac{|n|+1}{N}\right), \end{aligned} \quad (4.14)$$

onde a primeira transição está relacionada com a adsorção de CO, e o fator  $\left(1 - \frac{|n|}{N}\right)$  é a probabilidade do sítio alvo da adsorção estar vazio (equivalente ao  $\theta_v$  na notação do capítulo anterior). O mesmo raciocínio vale para a segunda transição, que refere-se à adsorção de O<sub>2</sub>.

Escrevemos a equação mestra do processo:

$$\begin{aligned} \dot{P}_n(t) &= Y u_{n-1} P_{n-1}(t) + (1 - Y) u_{n+2} \left(u_{n+2} - \frac{1}{N}\right) P_{n+2}(t) \\ &\quad - u_n \left[ Y + (1 - Y) \left(u_n - \frac{1}{N}\right) \right] P_n(t), \end{aligned} \quad (4.15)$$

onde  $u_n = \left(1 - \frac{|n|}{N}\right)$ .

Aplicando a hipótese QE, fica:

$$\begin{aligned} &Y u_{n-1} Q_{n-1} + (1 - Y) u_{n+2} \left(u_{n+2} - \frac{1}{N}\right) Q_{n+2} \\ &\quad - u_n \left[ Y + (1 - Y) \left(u_n - \frac{1}{N}\right) \right] Q_n \\ &+ \left[ (1 - Y) u_{-N+2} \left(u_{-N+2} - \frac{1}{N}\right) Q_{-N+2} + Y u_{N-1} Q_{N-1} \right] Q_n = 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Como apenas sabemos que  $Q_{-N} = Q_N \equiv 0$ , não podemos encontrar uma relação de recorrência para as probabilidades. Ainda assim, conseguimos calcular o valor dos  $Q_n$ , conforme pode ser visto<sup>15</sup> na figura 16.

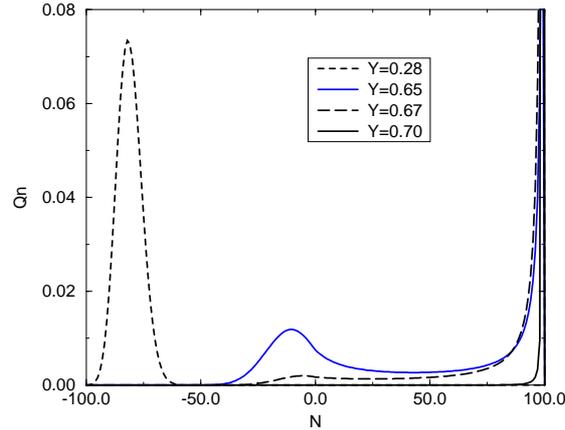


Figura 16: Distribuições QE para o modelo ZGB em um grafo completo. Grafo com  $N = 100$  sítios.

Definindo a variável  $\phi(t) = n(t)/N$ , com  $N \rightarrow \infty$ , obtemos a seguinte equação macroscópica<sup>16</sup> para este processo:

$$\dot{\phi}(t) = Y(1 - |\phi(t)|) - 2(1 - Y)(1 - |\phi(t)|)^2. \quad (4.17)$$

Neste limite, podemos verificar que, para  $Y > 2/3$ , o sistema cai no estado envenenado por CO, ou seja,  $\phi(t \rightarrow \infty) = 1$ . Para  $Y < 2/3$  existe um ponto fixo não trivial em  $\phi^* = 1 - (1 - Y)/2Y$  que é o atrator se  $\phi(0) > -\phi^*$ . O ponto  $\phi^*$  é o estado estacionário reativo para um sistema infinito.

<sup>15</sup>Ao leitor mais afoito, devemos mencionar que o método alternativo às relações de recorrência usado para a obtenção da distribuição QE neste caso será detalhado na próxima sessão.

<sup>16</sup>A obtenção desta equação macroscópica é feita de maneira análoga à dedução para o processo de contato. Lembramos que aqui o termo  $(1 - \langle n \rangle / N)$  é o valor esperado do número de sítios vazios na rede e que  $-1 \leq \phi(t) \leq 1$ , pois a “fração negativa” neste caso indica a fração de sítios ocupados por O.

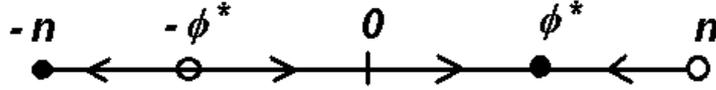


Figura 17: Diagrama de bifurcação para o modelo ZGB num grafo completo, para o caso em que  $\phi(0) > -\phi^*$ .

Veja na Figura 16 que as distribuições QE mudam qualitativamente de comportamento próximo ao valor macroscópico a transição, com a distribuição se tornando bimodal com um pico próximo ao valor do ponto fixo não trivial e outro ao ponto fixo do estado envenenado.

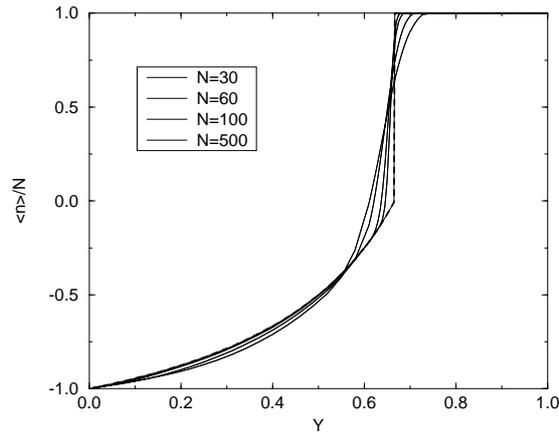


Figura 18: Diagrama de fase do modelo ZGB em um grafo completo, para vários tamanhos. A linha tracejada representa o limite macroscópico obtido pelas equações cinéticas.

Na próxima seção detalharemos o método que foi utilizado na obtenção da distribuição QE deste exemplo.

Os exemplos confirmam que, tanto o PC como o modelo ZGB em um grafo completo evoluem para uma distribuição QE para tempos longos. Mostramos também que, em ambos os casos, a distribuição QE converge para a verdadeira distribuição

estacionária, com  $N \rightarrow \infty$ .

### 4.3 Como obter a distribuição QE numericamente

Uma maneira para gerar as distribuições QE para um dado processo é através da integração direta da equação mestra (ME), até que a distribuição  $P_n^s \equiv P_n(t)/S(t)$  se encontre em uma forma independente do tempo. Para isto podem ser usados métodos usuais, como o conhecido método de Runge-Kutta (RK) de 4a. ordem [17]. Entretanto, tais métodos de integração podem se tornar extremamente ineficientes, mesmo para redes de tamanhos modestos. Para alguns processos, como aquele definido pelo modelo ZGB, que possuem taxas de transição de magnitudes diferentes, é necessária a adoção de um passo de tempo bem pequeno<sup>17</sup> a fim de garantir a estabilidade numérica.

No entanto, se estamos interessados em obter apenas a distribuição QE, podemos utilizar um método alternativo [72], que em geral converge da ordem de  $10^2$  a  $10^3$  vezes mais rápido que a integração via RK de 4a. ordem com a mesma precisão. A seguir descreveremos este método, que será chamado de *método iterativo*.

#### Método Iterativo

Considere o processo de Markov com um estado absorvente ( $n = 0$ ) apresentado na seção 4.2, com taxas de transição  $W_{n \rightarrow n'}$  do estado  $n$  para o estado  $n'$ . Tal processo tem a seguinte equação mestra:

$$\dot{P}_n(t) = \sum_{n'} W_{n' \rightarrow n} P_{n'}(t) - P_n(t) \sum_{n'} W_{n \rightarrow n'}. \quad (4.18)$$

O método se baseia em reescrevermos a equação mestra na forma:

$$\dot{P}_n(t) = -W_n P_n(t) + A_n(t) \quad (4.19)$$

<sup>17</sup>Nesse caso, a equação mestra, que na prática é um conjunto de equações diferenciais acopladas, passa a ser *stiff* [17]. Instabilidades aparecem quando  $|w_n \Delta t| \geq 1$ , onde  $w_n \equiv \sum_{n'} W_{n' \rightarrow n}$ . O incremento de tempo deve ser então da ordem de  $1/(\max_n w_n)$ , e a convergência geralmente é lenta [72].

onde

$$W_n \equiv \sum_{n'} W_{n \rightarrow n'} \quad (4.20)$$

e

$$A_n(t) = \sum_{n'} W_{n' \rightarrow n} P_{n'}(t) \quad (4.21)$$

Pela hipótese QE, a distribuição condicionada à sobrevivência atinge uma forma independente do tempo, isto é,  $\dot{P}_n(t)/P_n(t) = k$ , onde  $k$  é uma constante. Então, partindo de que a distribuição de probabilidade tenha atingido a sua forma QE em algum tempo  $t$ , e que em tal instante a distribuição seja normalizada:

$$\sum_{n \geq 1} P_n(t) = 1, \quad (4.22)$$

e aplicando a equação (4.19), nós obtemos

$$\begin{aligned} kP_n(t) &= -W_n P_n(t) + A_n(t) \\ A_n &= (k + W_n)P_n. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Somando sobre todo  $n \geq 1$ , vem que:

$$k = \sum_{n \geq 1} \dot{P}_n = - \sum_{n \geq 1} W_{n \rightarrow 0} P_n \equiv -A_0. \quad (4.24)$$

O fator  $A_0$  pode ser interpretado como a taxa de decaimento da probabilidade de sobrevivência no regime quase-estacionário. Conseqüentemente, no estado quase-estacionário, i.e, fazendo  $k = -A_0$  (4.24) na equação (4.23), ocorre que

$$P_n = \frac{A_n}{W_n - A_0}, \text{ para } n \geq 1. \quad (4.25)$$

A relação acima sugere o seguinte método iterativo:

$$P'_n = aP_n + (1 - a) \frac{A_n}{W_n - A_0}. \quad (4.26)$$

onde  $0 < a < 1$  é um parâmetro.

O método iterativo então funciona da seguinte forma. Começamos com um

“chute”<sup>18</sup> para a distribuição inicial  $p_n$ , normalizada. Utilizamos essa distribuição inicial na equação anterior, e obtemos uma nova distribuição  $P'$ . A partir da nova distribuição aplicamos novamente o método, em uma nova iteração, e assim sucessivamente, até que a distribuição chegue à sua forma QE, i.e, até que a iteração forneça o mesmo valor para  $P'$  a partir da atual distribuição  $P$  (dentro da precisão desejada).

Uma observação muito importante é que a nova distribuição  $P'$  deve ser normalizada após cada iteração, uma vez que a equação (4.25) assume esta propriedade<sup>19</sup>. Deste modo, podemos construir o estado QE a partir de qualquer distribuição inicial normalizada  $P_n(t)$ .

A convergência do método depende da distribuição inicial utilizada bem como do valor do parâmetro  $a$ . Como exemplo, Dickman [72] verificou que o método, aplicado a um processo de Malthus-Verhulst generalizado, com  $a = 0,5$  converge em 9s de processamento (cerca de 1600 passos) e em 900 passos (5s) se  $a = 0,1$ . Para comparação, a mesma precisão obtida via método de Runge-Kutta consumiu cerca de 1270 s de tempo de processamento<sup>20</sup>.

Lembramos que, se estamos interessados em estudar a evolução até o estado QE (evolução esta que deve ser diferente para cada estado inicial), devemos recorrer aos esquemas tradicionais de integração. Além disso, o ganho computacional desse esquema iterativo não é tão relevante em processos em tempo discreto, fato este constatado por Atman e Dickman [71], que verificaram um ganho de apenas 30% menos passos. De fato, comparada com processos em tempo contínuo, a análise numérica de sistemas em tempo discreto é mais simples, pois ela envolve uma iteração das equações de diferenças, em vez de uma integração das equações diferenciais.

---

<sup>18</sup>Este pode ser, em princípio arbitrário, porém a velocidade de convergência do método pode ser melhorada se a distribuição inicial estiver próxima do valor QE.

<sup>19</sup>Este método também é aplicável quando desejamos conhecer a distribuição estacionária de um processo de Markov não absorvente. Nesse caso,  $A_0 = 0$

<sup>20</sup>Os tempos de processamento referem-se a uma estação de trabalho DEC-alpha com CPU de 500Mhz

## 4.4 Sumário

Vimos neste capítulo que a distribuição QE fornece uma descrição estatística fiel do processo condicionado à sobrevivência, no limite de tempos longos. Em termos físicos, a distribuição QE corresponde ao estado estacionário de um “processo” em que todo o fluxo para o estado absorvente é imediatamente reinserido no subespaço dos estados transientes. Tal processo pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\frac{dQ_n}{dt} = -W_n Q_n + A_n + A_0 Q_n, \quad (4.27)$$

com  $A_n = \sum_{n'} W_{n' \rightarrow n} Q_{n'}$  sendo o fluxo de probabilidade para o estado  $n \geq 0$ . Essa equação não é uma equação mestra, visto que ela é não-linear.

No capítulo seguinte, continuaremos estudando as aplicações das distribuições QE. Em especial, aplicaremos essa teoria aos modelos de catálise, que foram tema do Capítulo 3.

## 5 *Distribuições QE em Modelos de Catálise*

Este capítulo contém nossos principais resultados obtidos para os modelos de catálise. Para tanto escrevemos a equação mestra (truncada) do processo, que é integrada via métodos de integração padrão e através do método descrito no final do quarto capítulo. É a primeira vez que um estudo de modelos tipo ZGB em sistemas finitos é feito utilizando-se de tais ferramentas (análise de distribuições QE).

### 5.1 Introdução

Reações químicas são um grande exemplo de processos com estados absorventes. Em catálise heterogênea, os estados absorventes são representados pelos estados envenenados; em reações auto-catalíticas pela exaustão de um dos reagentes. É natural então, o estudo de quase-estacionariedade em tais processos.

O primeiro estudo desse tipo foi feito por Oppenheim *et al* [73]. Posteriormente, Dambrine e Moreau [74, 75] mostraram que um sistema auto-catalítico com um estado absorvente evolui para um estado QE, que é equivalente ao estado macroscópico estacionário. Pollett [70] considerou o caso da existência da distribuição QE em sistemas auto-catalítico abertos, com um número enumerável de estados.

Todos os trabalhos citados acima tratavam de reações auto-catalíticas, do

seguinte tipo:



Dickman e Vidigal [20] estudaram as propriedades QE do segundo modelo de Schlögl [19], que descreve um conjunto de reações auto-catalíticas do tipo:



em um sistema bem misturado.

Além dessas reações serem relativamente mais simples que aquelas envolvidas na oxidação catalítica de CO, a principal diferença é que as reações do tipo das equações (5.1) e (5.2) não estão vinculadas a nenhuma estrutura espacial, como é o caso da superfície catalítica. Sistemas sem estrutura espacial permitem em muitos casos uma análise analítica exata. Talvez por isso, até recentemente, não existiam estudos sobre distribuições QE em sistemas com estrutura espacial.

Neste capítulo, nós nos propomos a estudar a quase-estacionariedade no modelo ZGB em sistemas finitos, através de uma aproximação tipo campo médio<sup>1</sup>.

## 5.2 Modelo ZGB

O modelo ZGB define um processo de Markov no espaço dos possíveis estados (configurações) do sistema. Nesta análise utilizaremos como variáveis independentes  $c$  e  $v$ , de forma que as configurações serão denotadas por  $(c, v)$ . Temos o vínculo  $c + v + o = N$ , onde  $N$  é o número de sítios da rede. Os estados absorventes são  $(N, 0)$  e  $(0, 0)$ .  $P_{c,v}(t)$  é a probabilidade do sistema estar no estado  $(c, v)$  no instante

---

<sup>1</sup>A aproximação de campo médio em sistemas finitos foi utilizada por ben-Avraham [76] em sua análise dos tempos de envenenamento em redes finitas. Mais recentemente, Suchorski *et al* [58, 59] utilizaram uma formulação desse tipo para explicar resultados experimentais, relacionados com a bi-estabilidade em sistemas finitos, para um modelo com desorção não reativa.

$t$ .

Então, a probabilidade  $P_{c,v}(t)$  obedece à seguinte equação mestra na aproximação de sítios:

$$\dot{P}_{c,v} = \sum_{c',v'} W_{(c',v') \rightarrow (c,v)} P_{c',v'} - P_{c,v} \sum_{c',v'} W_{(c,v) \rightarrow (c',v')}. \quad (5.3)$$

Em termos das taxas de transição para o modelo ZGB que constam da Tabela 1, segue:

$$\dot{P}_{c,v} = W_1 P_{c-1,v+1} + W_2 P_{c,v-1} + W_3 P_{c,v+2} + W_4 P_{c+1,v} + W_5 P_{c+2,v-2} - \sum_{i=1}^5 W_i P_{c,v} \quad (5.4)$$

Na eq. (5.4) devemos ressaltar que cada uma das taxas  $W_i$  deve ser calculada para os mesmos valores que o fator de probabilidade associado (isto é, no primeiro termo,  $W_1$  deve ser calculada para  $(c-1, v+1)$ , etc.).

Sabemos que o “envenenamento” no modelo ZGB corresponde ao sistema cair em um dos estados absorventes (veja Figura 19)<sup>2</sup>. Isto significa que, em um sistema finito, a distribuição de probabilidade dos estados estará toda concentrada no estado absorvente, em um tempo finito, com probabilidade 1.

Neste ponto, aplicamos a hipótese de quase-estacionariedade. Supomos que, quando  $t \rightarrow \infty$ , a distribuição de probabilidade *condicionada à sobrevivência* do processo, tenha atingido uma forma independente do tempo. De forma que a distribuição QE,  $Q_{c,v}$  será dada por:

$$Q_{c,v} = \lim_{t \rightarrow \infty} P_{c,v}(t)/S(t) \quad (5.5)$$

com  $S(t) = 1 - P_{0,0} - P_{N,0}$ .

Podemos gerar essa distribuição integrando diretamente a equação mestra até

---

<sup>2</sup>Devido às restrições quanto a algumas configurações, nem todos os sítios no plano  $c, v, c+v \leq N$ , mostrado nesta figura representam estados físicos. O eixo  $v = 0$ , com  $0 < c < N$ , por exemplo, não é acessível, visto que permite coexistência entre  $c$  e o primeiros vizinhos.

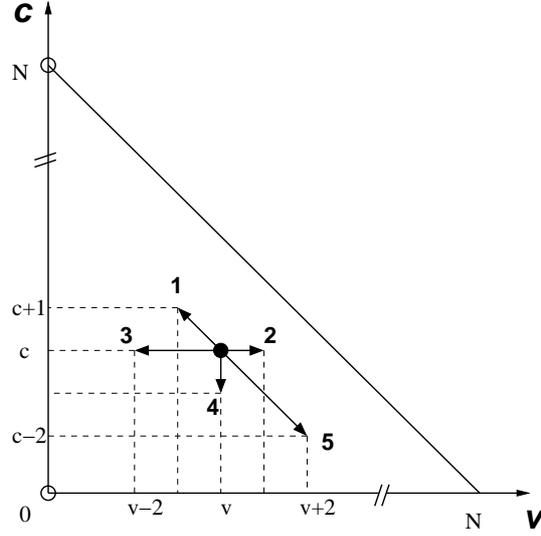


Figura 19: Possíveis transições na aproximação de sítios. Os círculos denotam os estados absorventes.

que a distribuição  $P_{c,v}^s \equiv P_{c,v}(t)/S(t)$ , atinja uma forma independente do tempo. Usando o método de Runge-Kutta de 4a. ordem, com a precisão de  $10^{-10}$  a integração em uma rede de 100 sítios demora 2992s, para  $Y = 0.56101$  em uma estação de trabalho DEC com processador de 500Mhz. A solução para redes maiores é a utilização do método iterativo descrito no capítulo anterior. Usando aquele método obtemos a distribuição QE, com a mesma precisão em apenas 11.54s, para o mesmo valor de  $Y$ .

A aplicação do método ao processo definido pelo modelo ZGB é feito através da iteração da seguinte relação :

$$P'_{c,v} = aP_{c,v} + (1 - a) \frac{A_{c,v}}{W_{c,v} - A_0}, \text{ com } 0 < a < 1. \quad (5.6)$$

Analisando a equação mestra (5.4), e fazendo uso das definições (4.20) e (4.21), vemos que:

$$W_{c,v} = \sum_{i=1}^5 W_i, \quad (5.7)$$

e

$$A_{c,v} = W_1 P_{c-1,v+1} + W_2 P_{c,v-1} + W_3 P_{c,v+2} + W_4 P_{c+1,v} + W_5 P_{c+2,v-2}. \quad (5.8)$$

A taxa de decaimento da probabilidade de sobrevivência,  $A_0$ , é dada por:

$$A_0 = W_1 P_{N-1,1} + W_3 P_{0,2}. \quad (5.9)$$

Verificamos que o método convergia para a distribuição QE, independente da condição inicial, como era esperado. Em geral, começávamos com uma distribuição normalizada com todos os sítios vazios,  $P_{0,N} = 1$  e utilizávamos  $a = 0.5$ .

Utilizando  $a = 0.5$ , o método iterativo convergia para a distribuição QE em torno de 250 vezes mais rápido que o método RK com a mesma precisão. Podemos tentar aumentar a eficiência do método variando o valor de  $a$ . Para o caso de  $N = 100$ ,  $Y = 0.56101$ , aparentemente fazendo  $a \rightarrow 0$  a convergência é mais rápida. Por exemplo, com  $a = 0.1$ , o método converge em 2674 passos (6.42s). Para  $a = 0.01$ , em 2430 passos (5.83s). No entanto, parece haver um valor ótimo do parâmetro, pois com  $a = 0.001$  o esquema só converge após 11808 passos (28.21s).

Na Figura 20, vemos uma distribuição QE,  $Q_{c,v}$ , típica, para valores próximos ao ponto espinodal do modelo ZGB na aproximação de sítios. Note que ela é claramente bimodal, onde um dos picos se concentra em  $c = N - 1$ , e o outro, mais largo, se concentra em uma região pobre em  $c$ . O primeiro pico está relacionado à fase envenenada por CO no modelo ZGB e o segundo à região ativa. No Apêndice B discutiremos um pouco mais o significado deste resultado.

Para valores de  $Y$  na fase ativa a distribuição é unimodal, ou seja, temos apenas um pico, com concentração alta de  $v$  e concentração de  $c \rightarrow 0$  quando diminuimos  $Y$  gradativamente. Quando o valor de  $Y$  se aproxima do valor espinodal no modelo ZGB, surge o pico em  $c = N - 1$ , e a distribuição QE se torna bimodal. Esse comportamento pode ser verificado na Figura 21, que mostra as distribuições QE marginais para  $c$ , definidas como  $Q_c = \sum_v Q_{c,v}$ . Essa distribuição bimodal indica que no limite  $N \rightarrow \infty$  surgirá um “loop” de histerese, conforme previsto pela teoria de campo médio<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Este é um critério apropriado para definir bi-estabilidade em um sistema. Se a distribuição for bimodal, com os dois picos correspondendo aos estados “ativo” e “envenenado” (ou “inativo”, no caso de considerarmos a desorção não-reativa), então o sistema pode ser caracterizado como bi-estável.

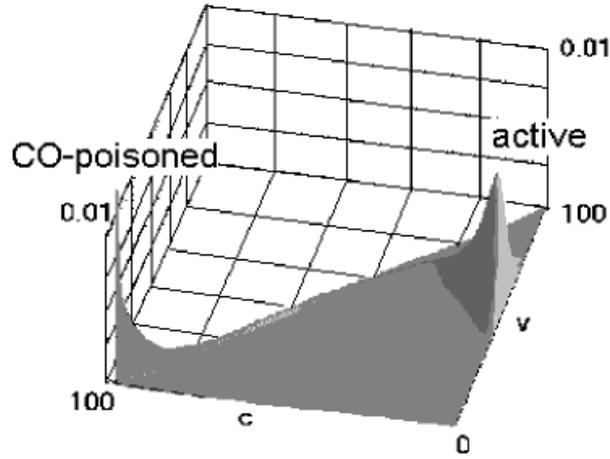


Figura 20: Distribuição QE,  $Q_s(c, v)$  próxima ao ponto de transição.  $N = 100$  sítios.

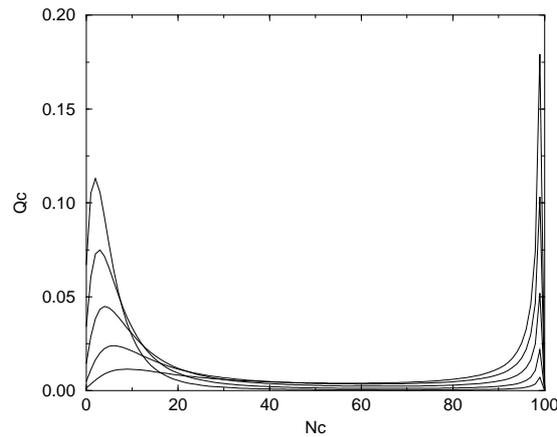


Figura 21: Distribuição marginal  $Q_c$  para  $Y = .54, .55, .56, .57, .58$ .

A Figura 22 mostra a evolução temporal das frações dos reagentes (condicionadas à sobrevivência), para duas diferentes condições iniciais, e  $Y$  fixo no valor do ponto espinal  $Y_s^>$  obtido da teoria de campo médio da Seção 3.2.1. Verifica-se que, apesar da relaxação para os valores QE ser bem diferente em cada um dos casos, ambos atingem os mesmos valores esperados condicionados à sobrevivência. As relaxações para o estado QE para  $Y < Y_s^>$  e  $Y > Y_s^>$  são comparadas na Figura 23 (Como o método iterativo fornece apenas as distribuições QE, essa evolução foi

calculada através do método de Runge-Kutta.)

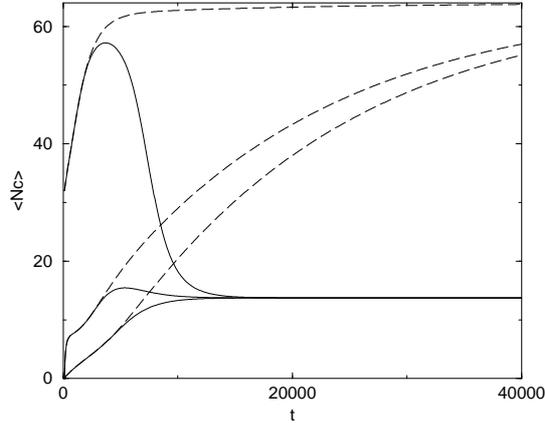


Figura 22: Evolução temporal dos valores médios *condicionados à sobrevivência* para  $Y = 0.56101$  e tamanho do sistema  $N = 64$ . Condições iniciais, de cima para baixo: metade  $c$  e metade  $v$ ; totalmente  $v$ ; metade  $o$  e metade  $v$ . As linhas tracejadas representam os respectivos valores médios *reais*, i.e, não condicionados à sobrevivência.

Da análise desses dois últimos gráficos, concluímos que a relaxação para o estado QE consiste de duas fases, uma inicial, transiente, que depende fortemente da condição inicial, e um lento decaimento exponencial em direção aos valores quase-estacionários. A relaxação assintótica para o estado QE é governada por um tempo de relaxação  $\tau_R$ . Podemos ver na Figura 23 que<sup>4</sup>  $\tau > \tau_R$ . Existem então duas escalas temporais, com  $\tau \gg \tau_R$  para sistemas grandes.

O tempo de vida do estado quase-estacionário se torna cada vez maior quando aumentamos o número de sítios  $N$ , para valores de  $Y$  dentro da janela reativa, como pode ser visto na Figura 24. Verificamos que o tempo de vida cresce exponencialmente com  $N$  (vide detalhe da Fig.24). O que era esperado, visto que é exatamente este o comportamento para o tempo de envenenamento em uma rede finita [76]. Vemos também é possível discutir as propriedades quase-estacionárias para  $Y > y_s$ ,

<sup>4</sup>Veja definição de  $\tau$ , tempo de vida do estado QE, na eq.(4.6).

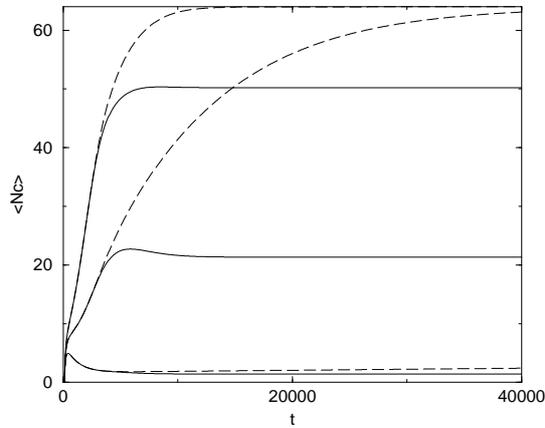


Figura 23: Relaxação para os valores médios QE de  $c$  para  $Y = 0.50$ ,  $Y = 0.56101$  e  $Y = 0.60$ , de baixo para cima.  $N = 64$ . Linhas tracejadas: valores médios reais.

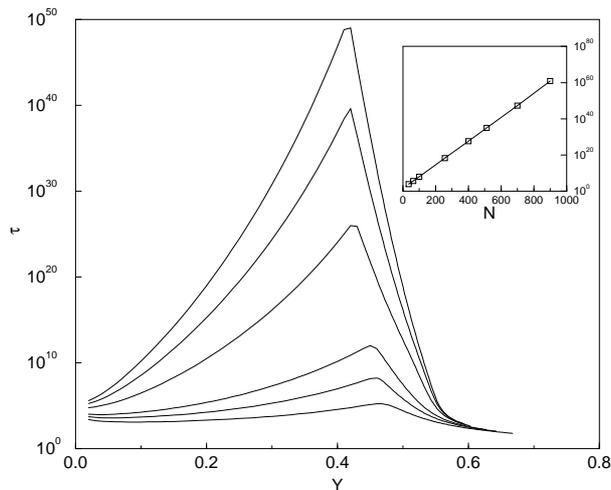


Figura 24: Tempo de vida  $\tau$  do estado QE como função da taxa de chegada de CO  $Y$ , para o modelo ZGB. Tamanhos do sistema  $N = 36, 64, 100, 256, 400, 512$  de baixo para cima. Detalhe: Tempo de vida como função do tamanho do sistema,  $N$ , para  $Y = 0.50$ .

onde um estado ativo estacionário não deveria existir, nem no limite termodinâmico. Este é de fato um efeito de tamanho finito, semelhante a uma magnetização não-nula no modelo de Ising acima da temperatura crítica em redes finitas. Esse tipo de efeito também foi verificado para o processo de contato em um grafo completo [20].

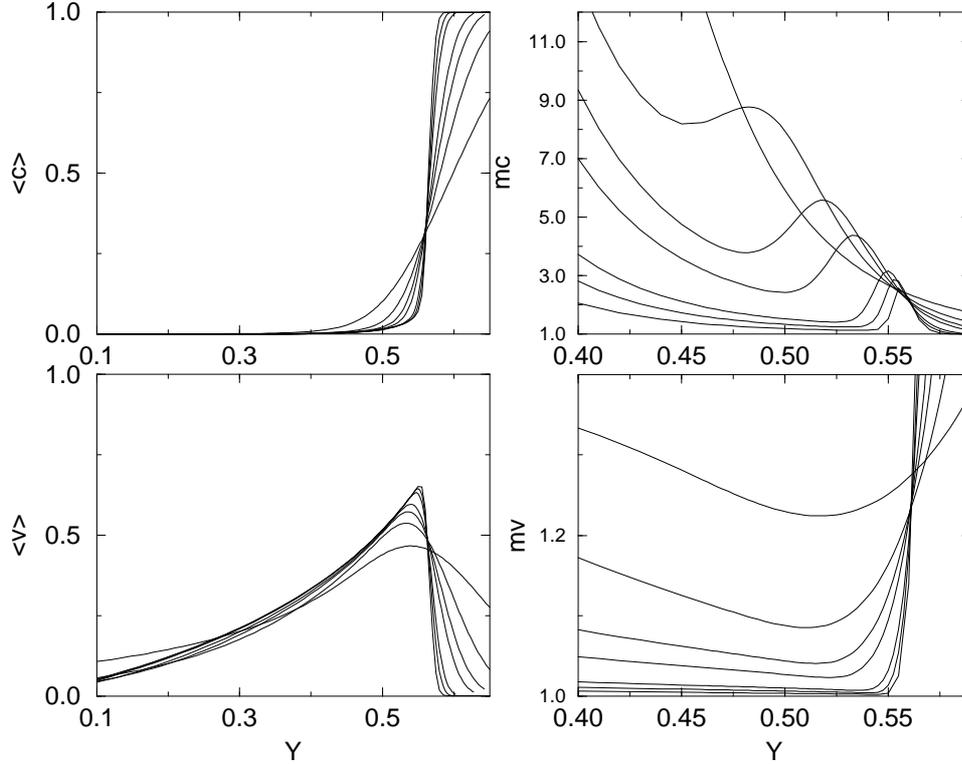


Figura 25: Valores médios *condicionados à sobrevivência*  $\langle c \rangle$ ,  $\langle v \rangle$ , e respectivas razões entre momentos,  $m_c$  e  $m_v$  para o modelo ZGB original, sem desorção. Tamanho do sistema  $N = 16, 36, 64, 100, 256, 400, 700$ .

Para valores de  $Y$  fora da fase ativa, o tempo de vida parece crescer como uma lei de potência.

A Figura 25 mostra a fração média de CO, condicionada à sobrevivência,  $\langle c \rangle$ , e dos sítios vazios  $\langle v \rangle$ . Nesta figura também representamos as razões entre os momentos (condicionados à sobrevivência)  $m_c = \langle C^2 \rangle / \langle C \rangle^2$  e  $m_v = \langle V^2 \rangle / \langle V \rangle^2$  como função de  $Y$ . A quantidade  $m$  é análoga ao quarto cumulante de Binder reduzido [77] em um ponto de equilíbrio. Em uma transição de fase contínua para um estado absorvente, nós esperamos que o valor de  $m$  para o parâmetro de ordem apresente um valor universal, independente do tamanho do sistema, devido às propriedades de escala da distribuição de probabilidade [78, 79]. No caso em questão, de uma transição de fase descontínua, esperamos que  $m_c$  e  $m_v$  cresçam devido à natureza bimodal da distribuição de probabilidade. Valores bem grandes de  $m_v$  podem ser

obtidos quando a fração  $\theta_v$  tende ao seu mínimo,  $1/N$ . Para os sistemas finitos estudados neste trabalho, os picos de  $m_c$  e  $m_v$  não caem nos mesmos valores de  $Y$ , como seria esperado para um sistema infinito. As posições de tais máximos parecem se aproximar uma da outra quando  $N \rightarrow \infty$ ; uma extrapolação para  $N \rightarrow \infty$  confirma que os valores dos picos ocorrem em  $Y_s^>$  como previsto pela teoria de campo médio.

### 5.2.1 Modelo ZGB com desorção de CO

Nesta seção estudamos as distribuições QE para o modelo com desorção não reativa de CO, que foi discutido na seção 3.2.2 desta dissertação. A principal diferença é que o estado envenenado por CO,  $(N, 0)$ , não é mais absorvente. Agora faz sentido o estudo da coexistência entre as fases rica e pobre em CO. No limite de  $Y$  próximo a  $y_s^>$ , a probabilidade do sistema cair no estado envenenado por O vai a zero, e para todos os efeitos, estamos lidando com a verdadeira distribuição estacionária, mesmo em redes pequenas.

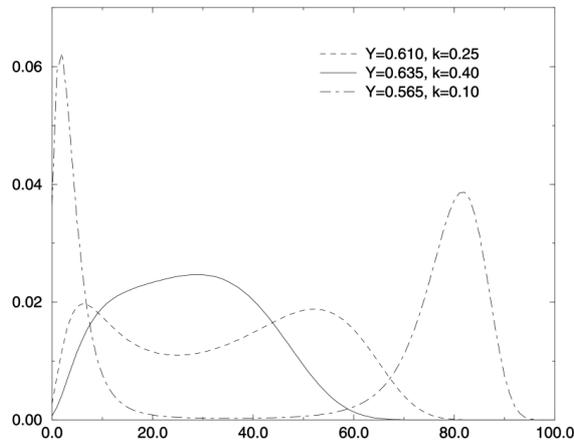


Figura 26: Distribuições QE marginais,  $Q_c$  e  $Q_v$  para o modelo ZGB com desorção de CO, para valores abaixo e acima de  $k_c$ .

A distribuição QE marginal para  $c$ , é mostrada na figura 26, para um sistema de 100 sítios e valores de  $k$  próximos a  $k_c$ . Acima de um valor  $k = k_c$  os picos

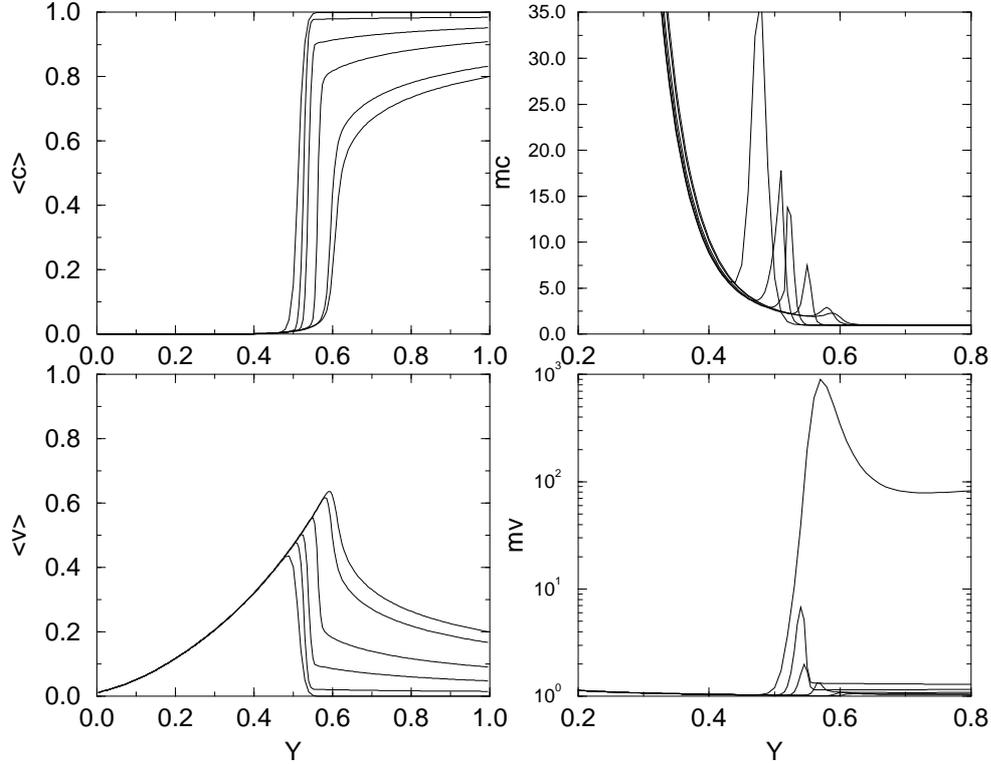


Figura 27: Valores médios  $\langle c \rangle$ ,  $\langle v \rangle$  e respectivos,  $m_c$  e  $m_v$  para o modelo ZGB. Sistema com  $N = 100$ .  $k = 10^{-6}, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15$  e  $0.20$ , sempre da esquerda para a direita.

coalescem e apenas uma fase é observada. O valor crítico é  $k_c = 0.2170927$  no limite macroscópico [51]. Vemos que as distribuições QE refletem o comportamento esperado para  $N \rightarrow \infty$ .

Na Figura 27 vemos que o comportamento dos valores esperados, condicionados à sobrevivência é qualitativamente semelhante ao obtido no limite de tamanho infinito (Figura 10). Os valores de  $m_c$  são maiores quando  $k$  é menor. Os valores de  $m_v$  são maiores para valores menores de  $k$ , pois  $\langle v \rangle$  não vai mais a zero para valores acima da transição (não existe mais estado envenenado por CO, de forma que são permitidos estados com  $v = 0$  e  $c = N$ ).

### 5.3 Modelo com reação não instantânea(RNI)

A distribuição de probabilidade para este modelo<sup>5</sup>,  $P_{c,v}(t)$ , evolui de acordo com a seguinte equação mestra:

$$\dot{P}_{c,v}(t) = W_1 P_{c-1,v+1} + W_2 P_{c,v+1} + W_3 [P_{c+1,v-1} + P_{c,v-1}] - [W_1 + W_2 + 2W_3] P_{c,v}(t). \quad (5.10)$$

Novamente aplicamos o método iterativo, seguindo os passos realizados para o modelo ZGB. Os resultados para este modelo são os seguintes:

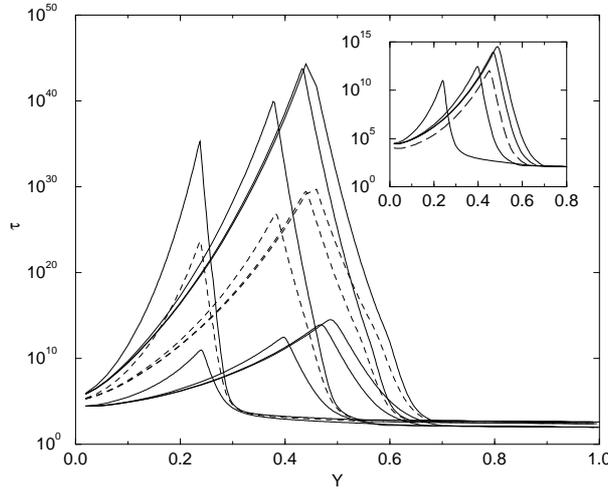


Figura 28: Tempo de vida  $\tau$  do estado QE para o modelo RNI. Tamanhos do sistema  $N = 100$  (linhas sólidas inferiores);  $N = 256$  (linhas tracejadas);  $N = 400$  (linhas sólidas superiores). Taxas de reação  $R = 0.1, 1, 10, \text{ e } 10^6$  da esquerda para a direita. Detalhe: o mesmo gráfico com  $N = 100$ , mostrando o tempo de vida para o modelo ZGB (linha tracejada).

A Figura 28 mostra como o tempo de vida do estado QE varia com  $R$ . O deslocamento em  $Y$  do máximo acompanha a variação da largura da fase ativa. O valor máximo do tempo de vida do estado QE é maior quanto maior  $R$ , e parece tender para um valor finito, diferente do modelo ZGB, quando  $R \rightarrow \infty$ . Isso ocorre

<sup>5</sup>Lembramos que  $R \rightarrow \infty$ , na aproximação de CM, para este modelo não equivale ao modelo ZGB.

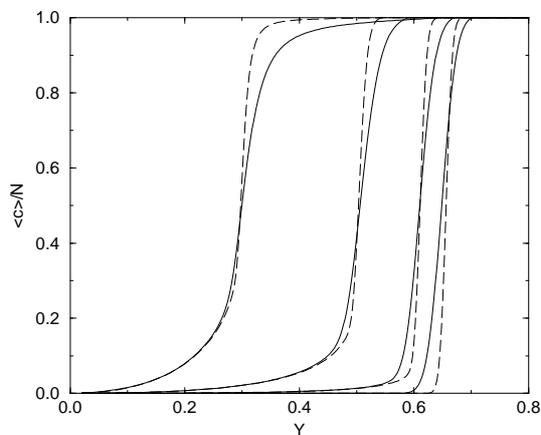


Figura 29: Fração QE  $\theta_c$  para o modelo RNI; taxas de reação iguais às da Fig. 28. Tamanhos do sistema:  $N = 100$  (linhas sólidas) e  $N = 400$  (linhas tracejadas).

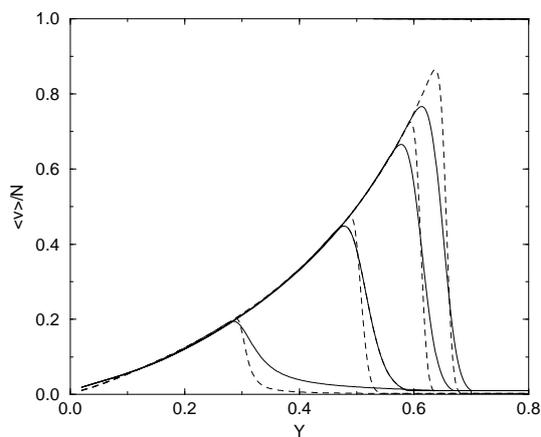


Figura 30: Fração QE de sítios vazios,  $\theta_v$  para o modelo RNI, parâmetros conforme os da Fig. 29.

porque o fluxo para os estados envenenados, que determina o tempo de vida do estado QE,  $A_0 = W_1 P_{N-1,1} + W_2 P_{0,2}$ , é reduzido indiretamente com o aumento do fator  $R$ , pois este reduz as probabilidades  $P_{N-1,1}$  e  $P_{0,2}$ .

As Figs. 29 e 30 mostram as frações QE,  $\theta_c$  e  $\theta_v$ . Quando  $R$  cresce a transição

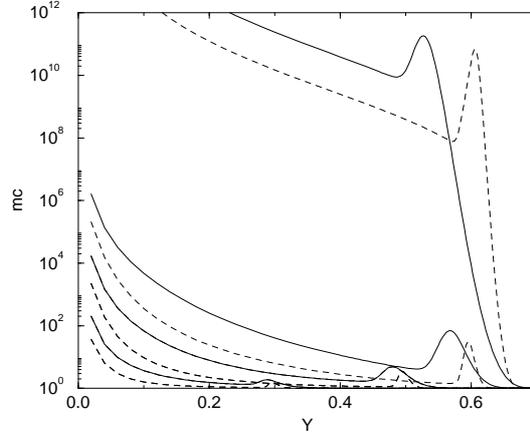


Figura 31: Razões entre os momentos  $m_c$  para o modelo RNI. Taxas de reação e tamanhos do sistema como na Figura 29.

se torna cada vez mais “abrupta”, i.e., a fração  $\theta_c$  logo antes da transição se aproxima a zero enquanto logo após se aproxima da unidade. No limite  $R \rightarrow \infty$ , a fração de  $c$  é uma função degrau:  $\theta_c = \Theta(Y - Y_s^>)$ . Como anteriormente, a fração QE tende para as curvas macroscópicas (fornecidas pela teoria de campo médio) quando  $N \rightarrow \infty$ . Devido à baixa fração de  $c$  na fase ativa para  $R$  grande, a razão entre os momentos  $m_c$  difere fortemente daquela do modelo ZGB. Porém, como naquele caso, o pico em  $m_c$  tende ao valor espínodal quando  $N \rightarrow \infty$  (vide Figura 31).

## 6 *Simulando um Estado QE*

Neste capítulo apresentamos as idéias de como simular uma distribuição quase-estacionária via métodos de Monte Carlo. Este trabalho, ainda em desenvolvimento, prevê a obtenção das propriedades QE para os modelos com estrutura espacial. Apresentamos alguns resultados preliminares para modelo em um grafo completo, que demonstram a viabilidade de tal procedimento.

### 6.1 Simulação de Monte Carlo

Os métodos de Monte Carlo, que são uma das ferramentas computacionais mais utilizadas para a obtenção de propriedades de modelos em equilíbrio, também podem ser utilizados para estudar fenômenos dinâmicos [80]. Sob uma interpretação dinâmica, o método de Monte Carlo fornece uma solução numérica para a equação mestra.

A solução da equação mestra é calculada computacionalmente através da escolha aleatória entre várias possíveis transições para um estado e associando uma certa probabilidade a cada transição. Após cada transição efetuada, o tempo é incrementado, tipicamente em unidades inteiras de *passos de Monte Carlo*. Após um certo número de passos, espera-se que o sistema atinja o estado estacionário.

A idéia é utilizarmos esse método para simular um estado QE, aproveitando o caráter markoviano e ergódico dos processos, ou seja, esperamos que a distribuição condicionada à sobrevivência no subespaço dos estados transientes convirja para a

distribuição QE após um certo número de passos<sup>1</sup>.

## 6.2 Simulando um estado quase-estacionário

Considere um processo de Markov com um estado absorvente, com as taxas de transição  $W_{n \rightarrow n'}$ , do estado  $n$  para o estado  $n'$ . Somando sobre todos os possíveis estados  $n'$ ,

$$W_n \equiv \sum_{n'} W_{n \rightarrow n'} \quad (6.1)$$

obtemos a taxa  $W_n$  para o sistema sair do estado  $n$ . Dessa forma, o tempo esperado para o sistema permanecer no estado  $n$  é  $\delta t = 1/W_n$ .

O intervalo de tempo  $\Delta t$  no qual o sistema permanece no estado  $n$  é tomado<sup>2</sup> como  $1/W_n$ .

Na simulação, o próximo estado,  $n'$ , é gerado a partir do estado atual  $n$ , do seguinte modo:

$$P(n'|n) = \frac{W_{n \rightarrow n'}}{\sum_{n''} W_{n \rightarrow n''}}, \quad (6.2)$$

onde o somatório é sobre todos os estados  $n''$  atingíveis a partir do estado  $n$  atual ( $n'$  inclusive).

Repetindo esse procedimento, geraremos uma seqüência  $n_o, n_1, n_2 \dots n_s$  de estados. Para estimar o valor médio de uma grandeza  $f(n)$ , temos que avaliar

$$\langle f \rangle \simeq \sum_{i=0}^{n_s} \Delta t_i f(n_i) / \sum_{i=0}^{n_s} \Delta t_i. \quad (6.3)$$

A média calculada será tanto melhor quanto maior for  $n_s$ , ou seja, quanto maior o tempo da amostragem<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Esta seção não tem por intuito ser uma extensa introdução aos métodos de Monte Carlo. O leitor com pouca familiaridade com essas técnicas pode consultar a vasta literatura existente sobre o assunto, como por exemplo, os textos introdutórios de [80], entre outros.

<sup>2</sup>Em princípio, poderíamos tomar  $\Delta t$  de uma distribuição exponencial,  $P[\Delta t \leq t] = 1 - \exp[-W_n t]$  com esperança  $1/W_n$ , mas computacionalmente é mais eficiente usar o valor esperado de  $\Delta t$ , eliminando uma chamada ao gerador de números aleatórios.

<sup>3</sup>Neste caso, como o tempo de cada estado  $i$  é, em geral, diferente para cada  $i$ , é essencial que a média seja ponderada pelos intervalos  $\Delta t_i = 1/W_{n_i}$ .

O procedimento descrito acima está correto, e deve fornecer o estado estacionário de qualquer processo ergódico com um número finito de configurações para uma seqüência suficientemente grande de iterações. Na presença de um estado absorvente, se esperarmos tempo suficiente, sempre teremos a distribuição concentrada nesse estado. Como então um procedimento desse tipo poderia gerar uma distribuição QE?

Uma alternativa seria analisar o processo modificado, eq. (4.27), que tem como distribuição estacionária a distribuição QE,  $Q_n$ . Dessa forma, a cada vez que  $n' = 0$ , deveríamos escolher um outro estado  $n''$ , que deve ser escolhido com probabilidade dada pela própria distribuição QE. Assim, à primeira vista parece ser necessário que conheçamos de antemão a distribuição QE para gerá-la. Sendo a distribuição QE *a priori* desconhecida, essa alternativa não tem muita utilidade prática.

Podemos tentar gerar a distribuição através um método iterativo. A idéia é manter uma lista de estados já visitados. A freqüência de um determinado estado  $n$  na lista é proporcional à sua probabilidade ao longo da evolução do processo. Quando  $n' = 0$  (absorvente) escolhemos  $n''$  aleatoriamente da lista. Esperamos que a probabilidade  $P_l(n)$  de estados da lista convirja para  $Q_n$ . Como o processo modificado é uma cadeia de Markov finita e ergódica, a sua distribuição estacionária ( $Q_n$ ) é única [16].

O procedimento pode ser implementado da seguinte maneira. Definimos o tamanho da lista como  $N_c$ . No começo do processo, temos apenas o estado inicial na lista,  $n_0$ . Na fase inicial da evolução, acrescentamos à lista cada nova configuração gerada, até preencher os  $N_c$  lugares. Assim, a lista consiste, no momento que colocamos o  $N_c$ -ésimo elemento, de uma seqüência cronológica dos estados gerados,  $n_0, n_1, \dots, n_{N_c-1}$ . A partir desse momento, guardamos o estado atual,  $n$ , na lista com uma probabilidade proporcional à sua duração  $\Delta t = 1/W_n$ . Ou seja, com uma probabilidade  $\gamma \Delta t$ , escolhemos (aleatoriamente) um lugar  $j, j = 1, 2, \dots, N_c$ , e colocamos  $n$  nesta posição <sup>4</sup>. Agindo assim, um estado permanece na lista um intervalo médio de  $N_c/\gamma$ .

Para estimar  $Q_n$ , construímos um histograma de estados,  $h(n)$ . O histograma

---

<sup>4</sup>Com probabilidade  $1 - \gamma \Delta t$  a lista continua sem modificação neste passo.

é obtido do seguinte modo. Para cada estado  $n$  na seqüência, aumentamos  $h(n)$  em  $1/W_n$ , i.e., o tempo de tal estado. Assim,

$$\bar{h}(n) = \frac{h(n)}{\sum_{n'} h(n')} \quad (6.4)$$

representa a fração de tempo que o processo esteve no estado  $n$ , ou seja, sua probabilidade. Espera-se que  $\bar{h}(n) \rightarrow Q_n$  para um tempo suficientemente grande. Os resultados apresentados na próxima seção confirmam essa expectativa, pelo menos para processos em um grafo completo, que possuem um número restrito de configurações.

## 6.3 Resultados preliminares

### Processo de contato em um grafo completo<sup>5</sup>

Como vimos na seção 4.2.1, o estado do processo é definido por  $n = 0, 1, \dots, N-1, N$ , com  $n = 0$  absorvente e  $N$  o número de sítios total. As taxas de transição não nulas são :

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow n-1} &= n \\ W_{n \rightarrow n+1} &= \lambda \frac{n}{N} (N - n) \end{aligned} \quad (6.5)$$

Para este processo, a taxa para sair do estado  $n$  é dada por:

$$W_n = W_{n \rightarrow n-1} + W_{n \rightarrow n+1} = n \left[ 1 + \frac{\lambda}{N} (N - n), \right] \quad (6.6)$$

o que leva a:

$$\begin{aligned} P(n+1|n) &= \frac{W_{n \rightarrow n+1}}{W_n} = \frac{\lambda(N-n)}{N + \lambda(N-n)} \\ P(n-1|n) &= \frac{W_{n \rightarrow n-1}}{W_n} = \frac{N}{N + \lambda(N-n)}, \end{aligned} \quad (6.7)$$

onde  $P(n'|n)$  representa a probabilidade do próximo estado ser  $n'$ , dado que o atual

---

<sup>5</sup>R. Dickman, resultado não publicado.

é  $n$ .

Para implementar a simulação, devemos lembrar que como a probabilidade de atualização da lista é  $\gamma\Delta t$ , devemos ter para o PC no grafo completo  $\gamma < 1 + \lambda$ , de forma a garantir  $\gamma\Delta t < 1$ . Realizamos a simulação com o valor do parâmetro  $\gamma = 1/2$ , para os seguintes valores:  $\lambda = 1.2, 2.0$ . O tamanho da lista foi  $N_c = 10000$  e o número de passos de Monte Carlo  $10^6$ . Os resultados são apresentados na Figura 30. De fato, a concordância com a distribuição QE é notável.

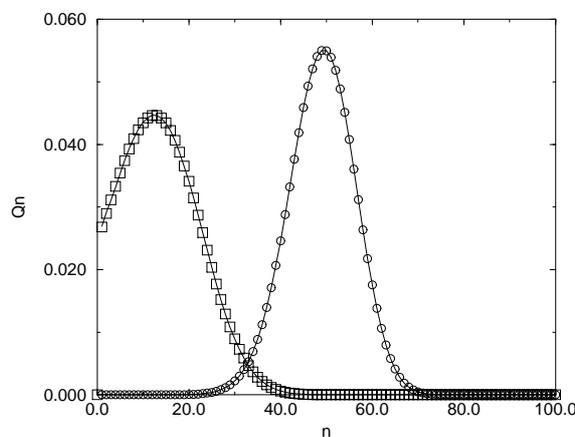


Figura 32: Simulação das distribuições QE para o PC em um grafo completo. Simulações:  $\square$ :  $\lambda = 1.2$ ,  $\circ$ :  $\lambda = 2.0$ . Curvas (conectando valores inteiros): distribuição QE obtida pelos métodos do Capítulo 4.

O tempo de relaxação para a distribuição está intimamente ligado ao fator  $\gamma$ , que como vimos tem um limite superior que depende de  $\lambda$ . A precisão da distribuição obtida pela simulação depende basicamente do número de sítios  $N_c$  da lista, bem como do número de passos de MC utilizado.

### Modelo ZGB em um grafo completo

Vimos<sup>6</sup> que o modelo ZGB em um grafo completo é totalmente especificado

---

<sup>6</sup>Vide seção 4.2.1.

pela população  $n$ ,  $-N, -N + 1, \dots, n, \dots, N - 1, N$ , com  $n = \pm N$  absorventes, e  $N$  o número de sítios total. As taxas de transição não nulas são:

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow n+1} &= Y \left(1 - \frac{|n|}{N}\right) \\ W_{n \rightarrow n-2} &= (1 - Y) \left(1 - \frac{|n|}{N}\right) \left(1 - \frac{|n| + 1}{N}\right). \end{aligned} \quad (6.8)$$

Procedendo de maneira análoga ao exemplo anterior, escolheremos o próximo estado a partir do atual,  $n$ , com as seguintes probabilidades:

$$\begin{aligned} P(n + 1|n) &= \frac{Y}{1 - (1 - Y) \left(1 - \frac{|n| + 1}{N}\right)} \\ P(n - 2|n) &= \frac{(1 - Y) \left(1 - \frac{|n| + 1}{N}\right)}{1 - (1 - Y) \left(1 - \frac{|n| + 1}{N}\right)}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Neste caso, para  $\gamma \Delta t < 1$ , i.e.,  $\gamma < W_n$ , devemos ter

$$\gamma < \left(1 - \frac{|n|}{N}\right) \left[ Y + (1 - Y) \left(1 - \frac{|n| + 1}{N}\right) \right],$$

que implica em:

$$\gamma < \frac{1}{N} Y. \quad (6.10)$$

O resultado da simulação é mostrado na Figura 31. Os parâmetros utilizados foram  $N_c = 10000$ ,  $\gamma \sim \frac{1}{200} Y$ , número de passos:  $10^8$ .

## 6.4 Discussão e perspectivas

Neste capítulo apresentamos um procedimento para a simulação de um estado QE em processos finitos com estados absorventes. Os resultados preliminares se mostram bastante promissores. Em ambos os casos estudados a simulação forneceu a distribuição QE para o processo em questão.

O próximo passo neste estudo seria conseguirmos realizar uma simulação do estado quase-estacionário em modelos com estrutura espacial. Alguns casos inte-

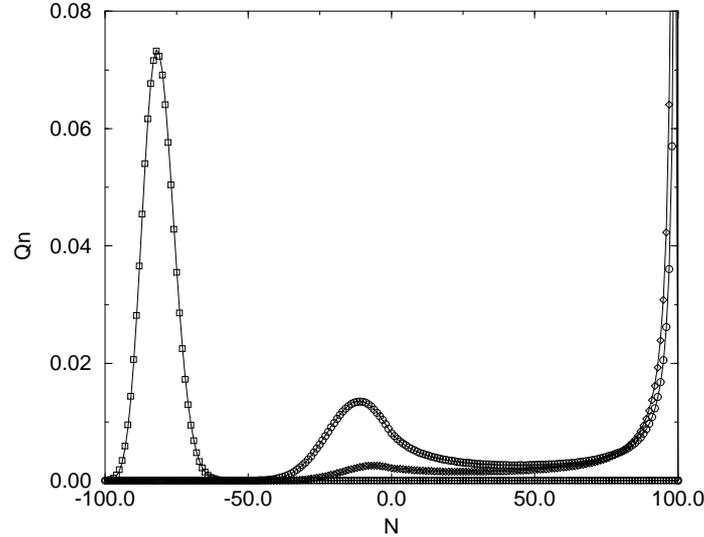


Figura 33: Simulação das distribuições QE para o modelo ZGB em um grafo completo. Simulações:  $\square$ :  $Y = 0,28$ ,  $\circ$ :  $Y = 0,65$ ,  $\diamond$ :  $Y = 0,67$ . Curvas (conectando valores inteiros): distribuição QE obtida pelo método iterativo.

ressantes seriam o do Processo de Contato em um anel e o do modelo ZGB na rede quadrada. Em tais processos utilizaríamos a dinâmica da simulação do modelo para a geração dos estados. Dessa forma, seríamos capazes de gerar a distribuição quase-estacionária “exata”<sup>7</sup> para os modelos, em vez da distribuição QE em aproximações tipo campo médio, como fizemos no Capítulo 5 para o modelo ZGB.

Algumas dificuldades que podem surgir envolvem o número mínimo de configurações,  $N_c$ , que deve ser guardado para uma amostragem fiel do estado (visto que tais processos podem apresentar um número muito grande de configurações possíveis, com o aumento do tamanho da rede). Pode também ocorrer de o tempo de relaxação para o estado quase-estacionário ser muito grande.

<sup>7</sup>Aqui por “exata” queremos dizer fora da aproximação de campo médio. Evidentemente, a nossa precisão é arbitrária neste caso, mas depende do tempo simulacional.

## 7 Conclusões

Nós estudamos as propriedades quase-estacionárias (QE) para o modelo ZGB, da oxidação de CO em uma superfície catalítica, e para um outro modelo dessa reação, com taxa de reação finita. As distribuições QE foram obtidas numericamente, usando uma extensão bidimensional do método iterativo proposto em [72]. Apesar do trabalho ter sido baseado em aproximações de sítio, que são insensíveis às flutuações críticas, nada impede que algumas delas sejam acrescentadas “a posteriori” na teoria de campo médio. A análise das distribuições QE permite a investigação de efeitos de tamanho finito e razões entre momentos que estão fora do alcance de métodos mais simples. Nós derivamos uma aproximação de sítios revisada para o modelo ZGB que respeita a proibição contra pares  $c - o$  primeiros vizinhos, eliminando a inconsistência notada nas formulações anteriores, e ainda obtendo uma estimativa razoavelmente boa para o ponto espinodal.

O nosso estudo<sup>1</sup> confirma duas propriedades fundamentais dos modelos tipo ZGB: (1) a transição de fase descontínua é assinalada por uma distribuição QE de probabilidade bimodal; (2) o tempo de vida do estado QE cresce exponencialmente com o tamanho do sistema, na fase ativa. Esta última propriedade implica que o sistema vai tipicamente passar um longo tempo no estado QE, após um transiente relativamente breve, exceto próximo ao espinodal, onde a relaxação diminui. Nós também notamos um crescimento acentuado dos valores das razões entre os momentos  $m_c$  e  $m_v$  na vizinhança da transição. Uma vez que a taxa de produção de CO<sub>2</sub> está intimamente ligada a  $\theta_v$ , podemos esperar que sejam observadas grandes flutuações nas concentrações dos produtos na fase gasosa, quando o sistema se

---

<sup>1</sup>Alguns dos resultados deste trabalho estão condensados em um artigo, “Quasi-stationary distributions for heterogeneous catalysis models”, disponibilizado *online* no seguinte endereço <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0402132>

aproxima do espinodal. Talvez essas flutuações possam ser utilizadas como parte de um esquema de controle que ajuste a pressão parcial de CO (representada pelo parâmetro  $Y$  nos modelos), a fim de otimizar a produção e ao mesmo tempo evitar o envenenamento.

Outro resultado interessante é que, no nível da teoria de campo médio, o modelo ZGB não é equivalente ao limite de taxa de reação infinita do modelo com reação não instantânea. O modelo ZGB é caracterizado pelo vínculo de que qualquer par  $c - o$  reage antes dos próximos eventos de adsorção, uma condição que é também percebida no modelo RNI, para  $R$  suficientemente grande. A teoria de campo médio no entanto é incapaz de representar esta situação uma vez que, na ausência da proibição contra pares  $c - o$ , o modelo NI no limite  $R \rightarrow \infty$  simplesmente proíbe coberturas diferentes de zero simultaneamente para O e CO. Como reações totalmente instantâneas não existem, supomos que o modelo RNI, com uma taxa  $R$  apropriadamente alta, fornece a descrição correta para reações rápidas (porém não instantâneas). Na aproximação de campo médio no entanto, o limite de  $R$  grande do modelo RNI parece menos realístico que o modelo ZGB, que permite presença simultânea de O e CO. Neste sentido, a escolha do modelo na descrição da cinética cooperativa envolve a aproximação que pretendemos usar, não somente a natureza intrínseca do modelo.

Além do modelo ZGB, com e sem desorção reativa de CO, estudamos através das distribuições QE uma variação do modelo, com taxa de reação finita, que apresentou resultados qualitativamente semelhantes ao modelo original, com a vantagem de ser de mais simples análise. Apresentamos ainda alguns resultados preliminares de um trabalho em desenvolvimento, que visa simular um estado QE, para obter as distribuições exatas. Outros trabalhos futuros podem incluir o estudo da meta-estabilidade na transição de fase de primeira ordem via distribuições QE.

A análise QE promete ser uma técnica útil no estudo de modelos de catálise em escalas nanométricas. Lembramos ainda que o método é aplicável a outros sistemas finitos, além dos modelos de catálise, contendo estados absorventes. Ainda no contexto das distribuições QE, pode ser possível a derivação de equações contínuas, análogas à equação de Fokker-Planck, para descrever a distribuição QE no limite de sistemas grandes.

## *APÊNDICE A – Aproximações de n-Sítios*

Este apêndice trata de aproximações de aglomerados, ou  $n$ -sítios. Em princípio, para descrever exatamente um processo em rede em termos de seus micro-estados, devemos escrever uma hierarquia infinita de equações para as probabilidades das várias configurações de sítios ocupados e vazios. A idéia da aproximação de  $n$ -sítios é truncar essa hierarquia no nível de um aglomerado de  $n$ -sítios.

### A.1 Aproximação de sítios

Na aproximação de sítios tomamos  $\langle vc \rangle = \langle v \rangle \langle c \rangle$ ,  $\langle vv \rangle = \langle v \rangle \langle v \rangle$ , etc. Esta aproximação não é válida, em geral, na presença de correlações, o que até mesmo pode gerar um diagrama de fases qualitativamente incorreto, dependendo do modelo em questão.

No caso do modelo ZGB, vimos que a aproximação de sítios não reproduz a transição para o estado envenenado por O. Isto é consequência direta do problema do truncamento a que nos referimos no parágrafo anterior: No estado estacionário ativo, é válida a seguinte identidade [81] :

$$2(1 - Y)\theta_{vv} = Y\theta_v, \quad (\text{A.1})$$

que nos leva a:

$$\theta_{vv} = \frac{Y}{2(1 - Y)}\theta_v. \quad (\text{A.2})$$

Essa relação mostra que a concentração de pares  $\theta_{vv}$  vai para zero linearmente com a concentração de sítios vazios, para qualquer transição contínua para o estado envenenado, com  $Y > 0$ . Por outro lado, na fatoração de sítios,  $\theta_{vv} = \theta_v^2$ , o que força  $\theta_{vv}$  a ir para zero de forma quadrática com  $\theta_v$ . Dessa forma, para consistência com a equação (A.2), a transição para o estado envenenado por  $o$  pode ocorrer apenas no ponto trivial,  $Y = 0$ . Em termos físicos, o envenenamento por  $o$  não ocorre na aproximação de sítios uma vez que a fatoração  $\theta_{vv} = \theta_v^2$  força a concentração de pares vazios, e então a taxa de adsorção dos dímeros  $oo$ , a ficar muito pequena quando  $\theta_v$  diminui.

Mostraremos agora, detalhadamente, como deduzir as taxas de transição na aproximação de sítios para o modelo ZGB. Antes, vamos mostrar como calcular uma probabilidade condicional que será útil para obtermos as taxas de alguns eventos. A probabilidade condicional [82] de um sítio ser do tipo  $i$ , dado que seu vizinho é do tipo  $j$  é dada por:

$$P(i|j) = \frac{P(ij)}{P_j} = \frac{\theta_{ij}}{\theta_j} \quad (\text{A.3})$$

No caso do modelo ZGB, temos<sup>1</sup>:

$$\theta_c = \theta_{vc} + \theta_{cc} + \theta_{oc}. \quad (\text{A.4})$$

Como  $\theta_{oc} = 0$ , então:

$$P(v|c) = \frac{\theta_{vc}}{\theta_{vc} + \theta_{cc}}, \quad (\text{A.5})$$

que, na aproximação de sítios fica:

$$P(i|j) = \frac{\theta_v \theta_c}{\theta_v \theta_c + \theta_c^2} = \frac{\theta_v}{\theta_v + \theta_c} \quad (\text{A.6})$$

Às probabilidades de não termos  $c$  ( $= 1 - \theta_c$ ) e  $o$  ( $= 1 - \theta_c$ ) em um dado sítio, chamaremos simplesmente de  $\not{c}$  e  $\not{o}$ . Também utilizaremos  $\tilde{Y} = 1 - Y$  para a taxa de chegada de  $oo$ .

---

<sup>1</sup>Não faremos distinção entre os pares  $ij$  e  $ji$

Taxas da Tabela 1 (veja esquemas na página seguinte):

Eventos gerados pela chegada de um  $c$  (devem ser multiplicados por  $Y$ ):

1.  $v \rightarrow c$  :

$$P(\text{sítio escolhido ser } v) = \theta_v$$

$$\text{vínculos: } P(\text{nenhum vizinho } o) = (1 - \theta_{o|v})^4 = \left(\frac{\theta_v}{\theta_o + \theta_v}\right)^4$$

2.  $v \rightarrow v$  :

$$P(\text{sítio escolhido ser } v) = \theta_v$$

$$P(\text{pelo menos um vizinho } o): 1 - (1 - \theta_{o|v})^4$$

Eventos gerados pela chegada de um  $oo$  (devem ser multiplicados por  $\tilde{Y}$ ):

3.  $vv \rightarrow oo$  :

$$\text{Prob. de ambos os sítios escolhidos serem } v: \theta_{vv}$$

$$P(\text{nenhum vizinho } c) = \left(\frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v}\right)^6$$

4.  $vv \rightarrow vo$  (deve incluir um fator combinatório 2) :

$$\text{Prob. de ambos os sítios escolhidos serem } v: \theta_{vv}$$

$$P(\text{um } v \text{ com vizinho } c \text{ e outro sem } c) = \left[1 - \left(\frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v}\right)^3\right] \left(\frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v}\right)^3$$

5.  $vv \rightarrow vv$  : Prob. de ambos os sítios escolhidos serem  $v$ :  $\theta_{vv}$

$$P(\text{cada sítio com pelo menos um vizinho } o) = \left[1 - \left(\frac{\theta_v}{\theta_c + \theta_v}\right)^3\right]^2$$

Lembramos que esta é uma versão melhorada da aproximação de sítios original apresentada em [47]. A diferença é que, naquela versão, o autor não levava em conta as probabilidades condicionais na hora de escolher o(s) sítio(s) vazio(s) para adsorção, ou seja,  $P(v|c) = \frac{\theta_{vc}}{\theta_c} = \frac{\theta_v \theta_c}{\theta_c} = \theta_v$  naquele estudo.

Como a aproximação de sítios para o modelo com taxa de reação finita é bem mais simples, uma vez que ele não possui restrições quanto às configurações, deixamos para o leitor a verificação das taxas da tabela 2.

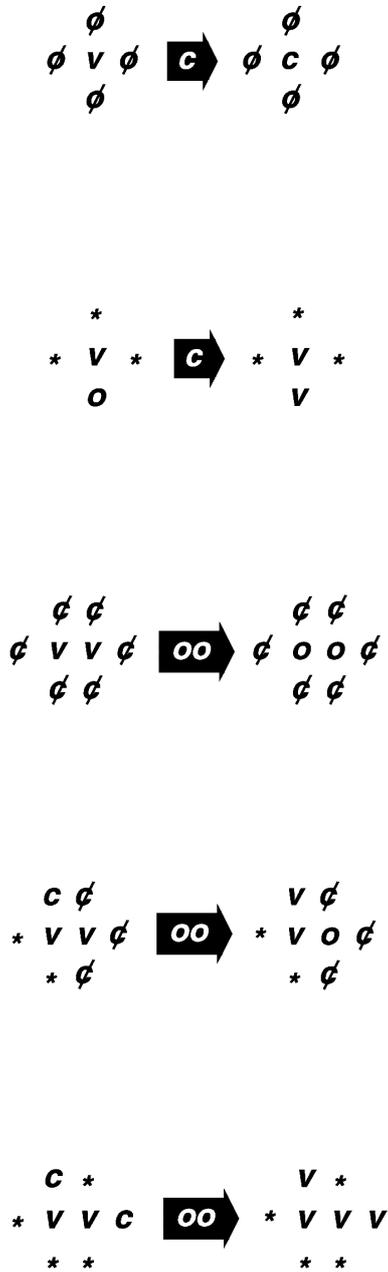


Figura 34: Esquemas dos eventos listados na Tabela 1 (\* representa um sítio que pode estar em qualquer estado).

## A.2 Aproximação de pares

A aproximação de pares é o passo seguinte nas aproximações de  $n$ -sítios, se desejamos ser capazes de captar um pouco das correlações. Outra vantagem da aproximação de pares é que ela permite o estudo de difusão [44]. Como resultado, agora obtem-se uma formulação que prevê a transição de segunda ordem e com melhor aproximação quantitativa. Entretanto tal resultado tem um custo maior no sentido de que as taxas se tornam mais complicadas. No caso do modelo ZGB original há ainda um agravante: Como o modelo possui uma restrição bem forte, que é a proibição da existência de pares O-CO (*oc*) na rede, alguns processos têm vários sub-casos, dependendo da configuração. Dessa forma, não entraremos em detalhes sobre a obtenção das taxas<sup>2</sup>, apenas comentamos os resultados apresentados na ref. [47].

No nível de pares existem cinco tipos de pares permitidos, *vc*, *vo*, *cc*, *oo* e *vv*. A evolução é governada por um conjunto de quatro equações diferenciais acopladas para as concentrações dos pares. A previsão desta aproximação é da transição contínua em  $Y = 0.2497$  (contra  $0.389(5)$  nas simulações) e da transição contínua em  $Y = 0.5610$  ( $0.525(1)$  nas simulações), para uma rede inicialmente vazia.

### Aproximação de pares para o modelo com taxa de reação finita

Como ilustração, mostraremos aqui como obter as taxas para o caso de taxa de reação finita<sup>3</sup>. A aproximação de pares utilizada está baseada na apresentada por Köhler e ben-Avraham em [83].

No caso do modelo ZGB, existem 7 processos diferentes. No caso de reação finita o número de processos é igual ao da aproximação de sítios. Isto ocorre porque como a reação não é instantânea, os processos de adsorção e reação podem ser considerados separadamente. Assim temos apenas três processos: adsorção de O, adsorção de CO, e reação.

<sup>2</sup>Mostraremos mais à frente que se a taxa de reação for finita, isto é, retirando o vínculo da proibição de pares *oc* conseguimos uma aproximação de pares razoavelmente simples.

<sup>3</sup>A obtenção das taxas de transição para a aproximação de pares para o modelo ZGB pode ser encontrada em [47].

Tabela 3: Taxas e variação no número de pares na aproximação de pares

	Taxa	$\Delta N_{oo}$	$\Delta N_{cc}$	$\Delta N_{vv}$	$\Delta N_{vc}$	$\Delta N_{vo}$
$c \downarrow$	$Y\theta_v$	0	$4\frac{\theta_{vc}}{\theta_v}$	$-4\frac{\theta_{vv}}{\theta_v}$	$-4\frac{\theta_{vo}}{\theta_v}$	$4\left(\frac{\theta_{vv}}{\theta_v} - \frac{\theta_{vc}}{\theta_v}\right)$
$oo \downarrow$	$\tilde{Y}\theta_{vv}$	$1+6\frac{\theta_{vo}}{\theta_v}$	0	$-1-6\frac{\theta_{vv}}{\theta_v}$	$6\left(\frac{\theta_{vv}}{\theta_v} - \frac{\theta_{vo}}{\theta_v}\right)$	$-6\frac{\theta_{vc}}{\theta_v}$
$oc \uparrow$	$R\theta_{oc}$	$-3\frac{\theta_{oo}}{\theta_o}$	$-3\frac{\theta_{cc}}{\theta_c}$	$1+3\left(\frac{\theta_{vo}}{\theta_o} + \frac{\theta_{vc}}{\theta_c}\right)$	$3\left(\frac{\theta_{oo}}{\theta_o} + \frac{\theta_{oc}}{\theta_c} - \frac{\theta_{vo}}{\theta_o}\right)$	$3\left(\frac{\theta_{cc}}{\theta_c} + \frac{\theta_{oc}}{\theta_c} - \frac{\theta_{vc}}{\theta_c}\right)$

Cada um dos 3 processos possíveis provoca uma mudança no número de pares na rede, cuja média,  $\Delta N$  pode ser calculada em termos das várias frações das espécies e pares de espécies na rede. Desse modo, as equações cinéticas na aproximação de pares têm a forma:

$$\frac{\theta_{ij}}{dt} = \sum_k W_k \Delta N_{ij}^k, \quad (\text{A.7})$$

onde  $k$  são os processos. Note que na aproximação de pares, a probabilidade condicional de um sítio ser do tipo  $i$  dado que seu vizinho é do tipo  $j$  é  $P(i|j) = \frac{\theta_{ij}}{\theta_j}$ .

A variação no número de pares implica em uma maior complexidade para a derivação das taxas. Por exemplo, no evento  $c \downarrow$ , a variação de pares  $oo$  é nula. Se o sítio  $v$  tiver um vizinho  $c$ , o que ocorre com  $P(c|v) = \frac{\theta_{vc}}{\theta_v}$ , e como são 4 direções possíveis,  $\Delta N_{cc} = 4\frac{\theta_{vc}}{\theta_v}$ . E assim sucessivamente para os outros valores de  $\Delta N_{ij}$ . O mesmo vale para o evento  $oo \downarrow$ , onde o fator 6 nas taxas é devido à soma das 3 direções possíveis para cada um dos sítios  $v$  do par vago.

Para destacar essa simplificação, veja por exemplo o caso da adsorção de CO: se levarmos em conta o modelo ZGB, sua taxa na aproximação de pares será  $Y\theta_v \left(1 - \frac{\theta_{vc}}{\theta_v}\right)^4$ .

### A.3 Aproximações de ordem superior

O grande desafio para se aumentar o número de sítios neste tipo de aproximação é o número de processos e variáveis envolvidos. Ben-Avraham e Kohler [84], que estudaram esses tipos de aproximações para até  $n = 5$  para o modelo unidimensional disseram não haver encontrado nenhum modo natural de sistematizar

Tabela 4: Sumário dos resultados das teorias de campo médio

$Y$	$R$	sítios	pares	4-sítios	simulações MC	
$y_2^>$	$\infty$	0.56101	0.5610	0.53976	0.525(1)	Modelo
$y_1$	$\infty$	0	0.2497	0.297855	0.389(5)	ZGB
$y_2^>$	$10^6$	0.6666	0.60	-	0.52(1)	
	10	0.5928	0.55	-	0.52(1)	
	1	0.5000	0.46	-	0.435(5)	Modelo
	0.1	0.3025	0.295	-	0.295(5)	com
$y_1$	$10^6$	0	0.25	-	0.38(1)	reação
	10	0	0.25	-	0.38(1)	não
	1	0	0.24	-	0.36(1)	instantânea
	0.1	0	0.205	-	0.285(5)	

a abordagem para o caso bidimensional com  $n \geq 3$ . O problema principal é como aproximar as probabilidades do aglomerado de 3 sítios em função das probabilidades dos pares e sítios.

Na tabela 4, mostramos os resultados das teorias de campo médio em comparação com os valores das simulações, tanto para o modelos ZGB ( $R = \infty$ ), quanto para o modelo com taxa de reação finita<sup>4</sup>. Apresentados também os resultados para uma aproximação de 4-sítios, desenvolvida por Dickman<sup>5</sup>.

Nota-se que para ambos os modelos a aproximação de pares fornece uma aproximação bem melhor para os valores críticos que a aproximação mais simples. A aproximação de 4 sítios confirma a melhora gradativa nos valores do espinodal quando aumentamos o valor de  $n$  nesse tipo de aproximação. A aproximação é mais pobre para o valor de  $y_1$ , sugerindo que as correlações nesse ponto são de maior alcance que em  $y_2$ . Outro fato interessante é a boa concordância dos valores para  $R \rightarrow 0$ . De fato, nesse limite a reação torna-se um evento raro, e o problema se reduz a um problema de deposição aleatória de partículas [85]. No caso do envenenamento por  $c$ , que ocupa apenas um sítio, a aproximação se torna exata.

<sup>4</sup>Resultados simulacionais de [50].

<sup>5</sup>Resultado não publicado.

## *APÊNDICE B – Pontos Espinodais e Meta-Estabilidade no Modelo ZGB*

Dedicamos este apêndice à algumas questões relativas à transição de fase de primeira ordem no modelo ZGB. Procuramos esclarecer a diferença entre o ponto da transição de fase,  $y_2$ , e o ponto espinodal,  $y_s^>$ , que marca a fronteira da região meta-estável. Também discutimos informalmente alguns conceitos relacionados à meta-estabilidade.

### **B.1 Pontos espinodais**

Uma vez que uma rede inicialmente vazia fica envenenada se  $Y > y_2$ , então, em princípio, podemos determinar o valor de  $y_2$  diretamente através de simulações. Entretanto, efeitos de meta-estabilidade dificultam o envenenamento para  $y_2 < Y < y_s^>$ . Dessa forma, numa rede inicialmente metade coberta por CO e metade vazia, encontra-se  $y_2 = 0.525(1)$ . No entanto, em uma rede originalmente vazia, encontra-se  $y_2 = 0.5277$ . De fato, este último valor deve ser mais próximo a  $y_s^>$  do que a  $y_2$ . A partir das simulações de Monte Carlo pode-se determinar a dependência em  $Y$  de  $\theta_c$  e  $\theta_o$ , para  $Y < y_2$ . Através de uma extensão analítica dessas curvas para valores acima de  $y_2$ , Evans e Miesch [86] encontraram  $y_s \sim 0.5292 \pm 0.0005$  para o modelo ZGB.

As teorias de campo médio também são sensíveis às condições iniciais da rede. Todos os resultados apresentados no Capítulo 3 e no Apêndice A dizem respeito a

esse valor máximo de estabilidade, o ponto espinodal  $y_s^>$ , obtido a partir de uma rede inicialmente vazia. A faixa meta-estável na aproximação de campo médio é maior que aquela obtida em simulações, ou seja, no intervalo  $y_2 < Y < y_s^>$  existe uma região meta-estável na qual a teoria de campo médio prevê um estado reativo meta-estável em vez do verdadeiro estado envenenado por CO. Essa diferença ocorre porque na simulação são grandes as flutuações associadas aos processos de adsorção e reação para  $Y > y_2$ , o que diminui a vida do estado meta-estável. A aproximação de sítios ignora todas essas flutuações, o que expande a faixa de meta-estabilidade (a vida do estado meta-estável se torna infinita e observamos *loops* de histerese).

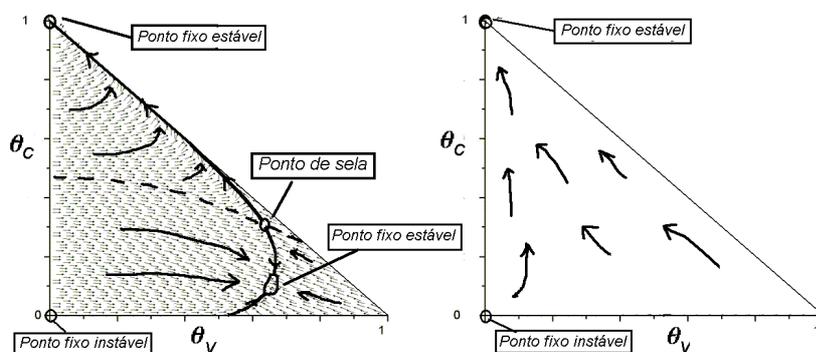


Figura 35: Diagrama de bifurcação na aproximação de sítios para o modelo ZGB. Esquerda:  $y_2 < Y < y_s^>$ . Direita  $Y > y_s^>$ .

Uma análise do diagrama de bifurcação para o sistema na aproximação de campo médio (Figura 33) pode ser útil para ilustrar essas idéias. O estado estacionário envenenado por CO é um estado absorvente, logo existe (com tempo de vida infinito) para todo  $Y$ . Entretanto, ele só é um ponto fixo estável, atraindo estados não envenenados, para  $Y > y_2$ . Ele é meta-estável (somente transientemente atraindo estados próximos para  $y_2 < Y < y_s^<$ , e instável para  $Y < y_2$ . Para  $Y < y_2$ , temos outro ponto fixo estável, relacionado a um estado ativo. No ponto espinodal  $y_s^>$ , os estados estacionários ativos coalescem e o único ponto fixo estável passa a ser o estado envenenado por CO. Temos ainda o ponto fixo relacionado ao envenenamento por O, que é sempre instável na aproximação de sítios.

## B.2 Obtendo $y_2$ a partir da teoria de campo médio

Em sistemas em equilíbrio, a fronteira de coexistência entre duas ou mais fases é obtida através da minimização da energia livre. Como em sistemas fora do equilíbrio geralmente não temos uma função de energia livre, as fronteiras entre as fases devem ser definidas através de algum critério cinético.

A teoria de campo médio prevê diretamente a localização dos pontos espinoais  $y_s^>$ , mas não  $y_2$  em si. Além disso, não existe nenhum critério de minimização de energia livre ou construção de Maxwell razoável para prever  $y_2$ .

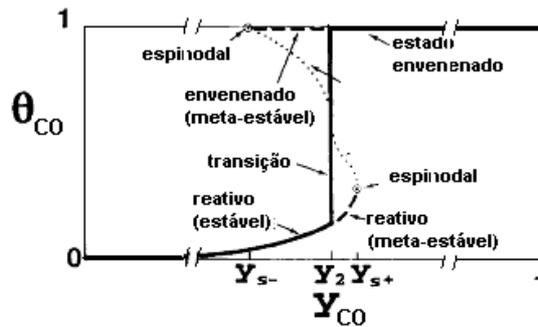


Figura 36: Esquema mostrando a localização dos espinoais e a região meta-estável.

Uma das primeiras propostas neste sentido [47] foi de se utilizar uma condição inicial com metade dos sítios ocupada por CO. Apesar de um resultado próximo para a aproximação de pares, tal resultado é questionável pois em campo médio a condição inicial metade da rede com CO não equivale à uma condição inicial em que existem duas fases coexistindo.

Fisher e Titulaer [50] propuseram uma teoria de campo médio mais sofisticada, não homogênea, na qual as frações locais de  $\theta_{x,CO}$  e  $\theta_{x,O}$  nos sítios  $x$  de uma rede unidimensional evoluem através de equações cinéticas análogas às equações (3.3). As frações no sítio  $x$  estão acopladas às dos sítios  $x \pm 1$  e  $x \pm 2$ . Eles assumem

---

o sistema uniforme em uma direção e estudam uma interface entre regiões ativas e envenenadas por CO, e a partir daí, determinam o valor de  $Y$  que fornece uma interface estacionária. A análise fornece um valor de  $y_2 = 0.5197$ , bem próximo ao resultado simulacional. Entretanto, como as previsões das teorias de campo médio ainda estão relativamente longe do valor  $y_s$  real, devemos ser um pouco cautelosos com este resultado para  $y_2$ .

## *APÊNDICE C – Listagem dos Programas*

Neste apêndice listamos os programas desenvolvidos para este trabalho. Os programas estão em linguagem FORTRAN, e foram testados em PCs rodando Linux (compilador g77) e estações DEC-Alpha (compiladores f77 e f90). Os dados foram trabalhados utilizando diversos softwares: Studworks Matlab<sup>©</sup> e Microcal Origin<sup>©</sup>, para Windows e XMGR para Unix.

Os exemplos estão em uma forma enxuta, gerando apenas a distribuição QE propriamente dita, de forma a facilitar a compreensão. Alterações simples podem, por exemplo, fornecer o diagrama de fases ou os momentos. Ambos os algoritmos são explicados detalhadamente nos Capítulos 4 e 6 da dissertação.

## **C.1 Método iterativo para o modelo ZGB**









## **C.2 Simulação do estado QE**





## *Bibliografia*

- [1] KIEBOOM, A. P. et al. History of catalysis. In: *An integral Approach, Studies on Surface Science Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1999. v. 123.
- [2] ERTL, G.; FREUND, H. Catalysis and surface science. *Phys. Today*, v. 52, n. 1, p. 32–38, 1999.
- [3] CUSUMANO, J. A. Perspectives of catalysis. In: \_\_\_\_\_. England: Oxford, 1992. p. 1.
- [4] OVCHINNIKOV, A. A.; ZELDOVICH, Y. B. Role of density fluctuations in bimolecular reaction-kinetics. *Chem. Phys*, v. 28, n. 1-2, p. 215–218, 1978.
- [5] RAND, D. et al. Universal transition from quasi-periodicity to chaos in dissipative systems. *Phys. Rev. Lett.*, v. 49, n. 2, p. 132–135, 1982.
- [6] CHANCE, B. et al. *Biological and Biochemical Oscillations*. New York: Academic Press, 1973.
- [7] DICKMAN, R. et al. Paths to self-organized criticality. *Braz. J. Phys.*, v. 30, p. 27, 2000.
- [8] HELBING, D. Traffic and related self-driven many-particle systems. *Rev. Mod. Phys.*, v. 73, n. 4, p. 1067–1141, 2001.
- [9] ABRAHAM, E.; SMITH, S. Optical bistability and related devices. *Rep. Prog. Phys.*, v. 49, n. 8, p. 815–885, 1982.
- [10] MAZENKO, G. F. Theory of unstable thermodynamic systems. *Phys. Rev. Lett.*, v. 63, n. 15, p. 1605–1608, 1989.
- [11] MARRO, J.; DICKMAN, R. *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [12] 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.

- 
- [13] LEBOWITZ, J.; PENROSE, O. Modern ergodic theory. *Phys. Today*, v. 26, n. 2, p. 23–29, 1973.
- [14] REICHL, L. E. *A Modern Course in Statistical Physics*. New York: Wiley Interscience, 1998.
- [15] GOLDENFELD, N. *Frontiers in Physics: Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1992.
- [16] VAN KAMPEN, N. G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Amsterdam: North-Holland, 1992.
- [17] PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [18] HARRIS, T. E. Contact interactions on a lattice. *Ann. Probab.*, v. 2, n. 6, p. 969–988, 1974.
- [19] SCHLÖGL, F. Chemical reaction models for nonequilibrium phase-transitions. *Z. Phys.*, v. 334, n. 2, p. 147–, 1972.
- [20] DICKMAN, R.; VIDIGAL, R. Quasi-stationary distributions for stochastic processes with an absorbing state. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 35, n. 5, p. 1145–1164, 2002.
- [21] CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2a. ed.* New York: John Wiley and sons, 1985.
- [22] HAKEN, H. *Synergetics*. New York: Springer-Verlag, 1983.
- [23] NICOLIS, G.; PRIGOGINE, I. *Self-Organization in Nonequilibrium systems*. New York: Wiley Interscience, 1977.
- [24] CROSS, M. C.; HOHENBERG, P. C. Pattern-formation outside of equilibrium. *Rev. Mod. Phys.*, v. 65, n. 3, p. 851–1112, 1993.
- [25] EISWIRTH, M.; KRISCHER, K.; ERTL, G. Nonlinear dynamics on the cooxidation of Pt single-crystal surfaces. *Appl. Phys. A: Mater.*, v. 51, n. 2, p. 79–90, 1990.
- [26] IMBIHL, R.; COX, M. P.; ERTL, G. Kinetic oscillations in the catalytic cooxidation on Pt(100) - experiments. *J. Chem. Phys.*, v. 84, n. 6, p. 3519–3534, 1986.
- [27] GARDINER, C. W. *Handbook of Stochastic Methods*. Berlin: Springer, 1990.

- [28] PRIVMAN (ed.), V. *Nonequilibrium Statistical Mechanics in One Dimension*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [29] HINRICHSSEN, H. Nonequilibrium critical phenomena and phase transitions into absorbing states. *Adv. Phys.*, v. 49, n. 7, p. 815–958, 2000.
- [30] ZHDANOV, V. P. Impact of surface science on the understanding of kinetics of heterogeneous catalytic reactions. *Surf. Sci.*, v. 500, n. 1-3, p. 966–985, 2002.
- [31] HENRY, C. R. Surface studies of supported model catalysts. *Surf. Sci. Rep.*, v. 31, n. 7-8, p. 235–325, 1998.
- [32] ENGEL, T.; ERTL, G. Molecular-beam investigation of catalytic-oxidation of CO on Pd(111). *J. Chem. Phys.*, v. 69, n. 3, p. 1267–1281, 1978.
- [33] MEAKIN, P. Simple-models for heterogeneous catalysis with a poisoning transition. *J. Chem. Phys.*, v. 93, n. 4, p. 2903–2910, 1990.
- [34] SCHWEGMANN, S. et al. The atomic geometry of the O and CO+O phases on Rh(111). *Surf. Sci.*, v. 375, n. 1, p. 91–106, 1997.
- [35] EHSASI, M. et al. Steady and nonsteady rates of reaction in a heterogeneously catalyzed reaction: Oxidation of CO on platinum, experiments and simulations. *J. Chem. Phys.*, v. 91, n. 8, p. 4949–4960, 1989.
- [36] CHRISTMANN, K.; ERTL, G. Adsorption of carbon-monoxide on silver-palladium alloys. *Surf. Sci.*, v. 33, n. 2, p. 254–, 1972.
- [37] GOLCHET, A.; WHITE, J. M. Rates and coverages in low-pressure Pt catalyzed oxidation of carbon-monoxide. *J. Catal.*, v. 53, n. 2, p. 266–279, 1978.
- [38] MATSUSHIMA, T.; HASHIMOTO, M.; TOYOSHIMA, I. Kinetics and mechanism of CO oxidation over polycrystalline iridium. *J. Catal.*, v. 58, n. 2, p. 303–312, 1979.
- [39] DUMONT, M.; DUFOUR, P. Monte-Carlo simulation of surface reactions. *Comp. Phys. Comm.*, v. 41, n. 1, p. 1–19, 1986.
- [40] DUFOUR, P. et al. Monte-Carlo simulation of surface reactions (revisited). *Computers Chem.*, v. 13, n. 1, p. 25–32, 1988.
- [41] ZIFF, R. M.; BROSILOW, B. J. Investigation of first-order phase transition in the  $A - B_2$  reaction model using a constant-coverage kinetic ensemble. *Phys. Rev. A*, v. 46, n. 8, p. 4630–4633, 1992.

- [42] MAI, J.; VON NIESSEN, W. Cellular-automaton approach to a surface reaction. *Phys. Rev. E*, v. 44, n. 10, p. R6165–R6168, 1991.
- [43] MEAKIN, P.; SCALAPINO, D. J. Simple models for heterogeneous catalysis: Phase transition-like behavior in nonequilibrium systems. *J. Chem. Phys.*, v. 87, n. 1, p. 731–741, 1987.
- [44] JENSEN, I.; FOGEDBY, H.; DICKMAN, R. Critical exponents for an irreversible surface-reaction model. *Phys. Rev. A*, v. 41, n. 6, p. 3411–3414, 1990.
- [45] BEN-AVRAHAM, D. et al. Saturation transition in a monomer-monomer model of heterogeneous catalysis. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 23, n. 19, p. 4297–4312, 1990.
- [46] EVANS, J. W. Kinetic phase transitions in catalytic reaction models. *Langmuir*, v. 7, n. 11, p. 2514–2519, 1991.
- [47] DICKMAN, R. Kinetic phase transitions in a surface-reaction model: Mean-field theory. *Phys. Rev. A*, v. 34, n. 5, p. 4246–4250, 1986.
- [48] KIKUCHI, R. A theory of cooperative phenomena. *Phys. Rev.*, v. 81, n. 6, p. 988–1003, 1951.
- [49] ZHDANOV, V. P.; KASEMO, B. Kinetic phase transitions in simple reactions on solid surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, v. 20, n. 3, p. 111–189, 1994.
- [50] FISCHER, P.; TITULAER, U. Kinetic phase transitions in a model for surface catalysis. *Surf. Sci.*, v. 221, n. 1-2, p. 409–426, 1989.
- [51] TOMÉ, T.; DICKMAN, R. Ziff-Gulari-Barshad model with CO desorption - an Ising-like nonequilibrium critical-point. *Phys. Rev. E*, v. 47, n. 2, p. 948–952, 1993.
- [52] BROSILOW, B.; ZIFF, R. Effects of A desorption on the first-order transition in the A-B<sub>2</sub> reaction model. *Phys. Rev. A*, v. 46, p. 4534–4538, 1992.
- [53] DUMONT, M. et al. On kinetic phase transitions in surface reactions. *J. Catalysis*, v. 122, n. 1, p. 95–112, 1990.
- [54] BEN-AVRAHAM, D. Lattice models for heterogenous catalysis. *Physica A*, v. 168, p. 626–636, 1990.
- [55] ALBANO, E. On the self-poisoning of small particles upon island formation of the reactants in a model for a heterogeneously catalyzed reaction. *J. Chem. Phys.*, v. 94, n. 2, p. 1499–1504, 1990.

- [56] BROSILOW, B.; GULARI, E.; ZIFF, R. Boundary effects in a surface reaction model for CO oxidation. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 1, p. 674–677, 1993.
- [57] ZHDANOV, V. P.; KASEMO, B. Bistability in catalytic reactions on the nm scale. *Surf. Sci.*, v. 496, p. 251–256, 2002.
- [58] SUCHORSKI, Y. et al. Fluctuation-induced transitions in a bistable surface reaction: Catalytic CO oxidation on a Pt field emitter tip. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, n. 9, p. 1907–1910, 1999.
- [59] SUCHORSKI, Y. et al. Fluctuations and critical phenomena in catalytic CO oxidation on nanoscale Pt facets. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 165417, 2001.
- [60] ZHDANOVA, A. V. Simulation of the kinetics of rapid catalytic reactions on ultrasmall metal particles. *Phys. Rev. E*, v. 63, n. 15, p. 153410, 2001.
- [61] JAMES, E. W.; SONG, C.; EVANS, J. W. CO-oxidation model with superlattice ordering of adsorbed oxygen. i. steady-state bifurcations. *J. Chem. Phys.*, v. 111, n. 14, p. 6579–6589, 1999.
- [62] FERRARI, P. A.; KESTEN, H.; MARTÍNEZ, A. Existence of quasi-stationary distributions - a renewal dynamical approach. *Ann. Probab.*, v. 23, n. 2, p. 501–521, 1995.
- [63] YAGLOM, A. M. Certain limit theorems of the theory of branching processes. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, v. 56, p. 795–798, 1947.
- [64] BARTLETT, M. S. *Stochastic Population Models in Ecology and Epidemiology*. London: Methuen, 1960.
- [65] DARROCH, J. N.; SENETA, E. On quasi-stationary distributions in absorbing continuous-time finite Markov chains. *J. Appl. Probab.*, v. 4, n. 1, p. 192–, 1967.
- [66] SENETA, E. Quasi-stationary distributions and time-reversion in genetics. *J. Roy. Stat. Soc., SerB*, v. 28, n. 2, p. 253–277, 1966.
- [67] NÅSELL, I. Extinction and quasi-stationarity in the Verhulst logistic model. *J. Theor. Biol.*, v. 211, n. 11, p. 11–27, 2001.
- [68] POLLETT, P. K. Modelling quasi-stationary behaviour in metapopulations. *Math. Comput. Simulat.*, v. 48, n. 46, p. 393–405, 1999.
- [69] ZIEDINS, I. B. Quasi-stationary distributions and one-dimensional circuit-switched networks. *J. Appl. Probab.*, v. 24, n. 4, p. 965–977, 1987.

- [70] POLLETT, P. K. On the problem of evaluating quasistationary distributions for open reaction schemes. *J. Stat. Phys.*, v. 53, n. 5-6, p. 1207–1215, 1987.
- [71] ATMAN, A.; DICKMAN, R. Quasi-stationary distributions for the Domany-Kinzel stochastic cellular automaton. *Phys. Rev. E*, v. 66, n. 4, p. 046135, 2002.
- [72] DICKMAN, R. Numerical analysis of the master equation. *Phys. Rev. E*, v. 122, n. 4, 2002.
- [73] OPPENHEIM, I.; SHULER, K. E.; WEISS, G. H. Stochastic theory of nonlinear rate processes with multiple stationary states. *Physica*, v. 88A, p. 191–214, 1977.
- [74] DAMBRINE, S.; MOREAU, M. Note on stochastic theory of a self-catalytic chemical reaction. i. *Physica*, v. 106A, p. 559–573, 1981.
- [75] DAMBRINE, S.; MOREAU, M. Note on stochastic theory of a self-catalytic chemical reaction. ii. *Physica*, v. 106A, p. 574–588, 1981.
- [76] BEN-AVRAHAM, D.; REDNER, S.; MEAKIN, P. Finite-size poisoning in heterogeneous catalysis. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 23, n. 12, p. L613–L619, 1990.
- [77] BINDER, K. Finite size scaling analysis of Ising-model block distribution-functions. *Z. Phys. B Con. Mat.*, v. 43, n. 2, p. 119–140, 1981.
- [78] DICKMAN, R.; SILVA, J. K. L. da. Moment ratios for absorbing-state phase transitions. *Phys. Rev. E*, v. 58, n. 4, p. 4266–4270, 1998.
- [79] DICKMAN, R.; MUÑOZ, M. A. Interface scaling in the contact process. *Phys. Rev. E*, v. 62, n. 6, p. 7632–7637, 2000.
- [80] NEWMAN, E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo methods in Statistical Physics*. Oxford: Clarendon Press, 1999.
- [81] EVANS, J. W. Kinetic phase diagrams for the monomer-dimer surface reaction: Unification of mean-field and lattice-gas behavior. *J. Chem. Phys.*, v. 97, n. 1, p. 572–577, 1992.
- [82] FELLER, W. *An Introduction to probability theory and its applications, 3rd ed.* New York: John Wiley and sons, 1968.
- [83] KÖHLER, J.; BEN-AVRAHAM, D. The monomer-dimer model of heterogeneous catalysis with a finite reaction rate. *J. Phys. A*, v. 25, p. L141–L147, 1992.
- [84] BEN-AVRAHAM, D.; KÖHLER, J. Mean-field  $(n, m)$ -cluster approximation for lattice models. *Phys. Rev. A*, v. 45, n. 12, p. 8358–8370, 1992.

- 
- [85] EVANS, J. W. Random and cooperative sequential adsorption. *Rev. Mod. Phys.*, v. 65, n. 4, p. 1281–1329, 1993.
- [86] EVANS, J. W.; MIESCH, M. S. Catalytic reaction kinetics near a first-order poisoning transition. *Surf. Sci.*, v. 245, n. 3, p. 401–410, 1991.

# Índice

- adsorção , 17
- aproximação  
de pares, 25, 74
- aproximação de sítios, 50, 70
- aproximação  
de pares, 26, 29, 74–76, 79
- aproximação de sítios, 22, 26, 29, 49,  
51, 70–72, 74
- balanço detalhado, 9
- campo médio, 3, 8, 21, 27, 29, 33, 48,  
51, 67, 68, 76–79
- catálise, 1  
heterogênea, 1  
homogênea, 1
- catalisador, 1
- desorção não reativa de CO, 27
- desorção espontânea, 16
- Diagrama de fases, 20
- diagrama de fases  
modelo ZGB, 20
- difusão, 17
- distribuição  
estacionária, 45
- distribuição  
estacionária, 2, 9, 31, 43, 55, 63  
quase-estacionária, 35
- distribuição de Boltzmann, 2, 5
- distribuição de probabilidade, 5
- distribuições QE, 39
- ensembles de Gibbs, 5
- equação mestra, 2, 5–8, 11, 30, 31, 37,  
40, 43, 46, 47, 49, 50, 57, 61
- escala nanométrica, 30
- estado  
estacionário, 6  
quase-estacionário, 4, 33, 35, 44,  
53, 66, 67
- estado ativo, 32
- estado envenenado, 20, 27, 41, 55, 70,  
71, 78
- estado quase-estacionário, 35
- estados  
absorventes, 9, 25, 31, 32, 47–49,  
66, 69  
quase-estacionários, 3  
transientes, 32, 35
- estados estacionários, 16
- expansões em séries, 6
- fase ativa, 20, 29, 51, 54, 57
- fase meta-estável, 25
- fase reativa, 20
- flutuações , 30, 68
- grafo completo, 35, 37
- grupo de renormalização , 6
- Hamiltoniano, 5
- limite macroscópico, 32
- método de Runge-Kutta, 43
- método iterativo, 3, 43, 44, 50, 51, 57,  
63, 68
- métodos experimentais, 12

- matriz de evolução , 8, 37
- mecanismo
- de Eley-Rideal, 14
  - de Langmuir-Hinshelwood, 14
- modelo
- A-B<sub>2</sub>, 17
  - de Schlögl, 9, 48
  - monômero-monômero, 20
  - predador-presa, 9
  - RNI, 28
  - ZGB, 9
- modelo ZGB, 17
- modelos de equilíbrio, 6
- modelos de rede, 2, 36
- partículas catalíticas, 12, 13
- percolação dirigida, 21
- ponto espinodal, 25, 51, 78
- pontos críticos, 26
- probabilidade de sobrevivência, 34
- processo
- de Galton-Watson, 33
  - de Malthus-Verhulst, 34
  - de Markov, 7
- processo de Malthus-Verhulst, 45
- processo de Markov, 9
- processos
- fora do equilíbrio, 10
- processos Markovianos, 5, 33
- reação monômero-monômero, 30
- reator catalítico, 12
- reatores catalíticos, 12
- resultados experimentais, 12
- reversibilidade microscópica, 9
- sistemas finitos, 3, 7, 12, 30, 32, 33, 37, 47, 48, 69
- sistemas fora do equilíbrio, 5
- sistemas fora do equilíbrio, 2, 3, 6, 9, 10, 21, 79
- superfície cristalina, 16
- técnicas experimentais, 13
- taxas de transição , 33, 36
- taxas de transição , 2, 4, 6, 7, 37, 43, 62
- para o modelo ZGB, 71
  - para o modelo ZGB , 49
  - para o processo de contato , 64
- taxas de transição para o modelo ZGB num grafo completo, 66
- teorias de campo médio, 22
- Transições de fase
- fora do equilíbrio, 11
- transição
- de primeira ordem , 20
  - de segunda ordem, 26
- transição contínua, 2, 20, 71, 74
- transição de fase, 16
- transição descontínua, 3
- transicao
- de fase, 10