

Universidade Federal de Santa Catarina  
Departamento de Física

REAÇÕES COMPETITIVAS ENTRE TRÊS  
MONÔMEROS SOBRE UMA SUPERFÍCIE  
CATALÍTICA

Dissertação  
Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Santa Catarina  
para obtenção do grau de  
MESTRE EM FÍSICA

Edio Cunha da Costa  
Florianópolis, fevereiro de 1999

# REAÇÕES COMPETITIVAS ENTRE TRÊS MONÔMEROS SOBRE UMA SUPERFÍCIE CATALÍTICA

Edio Cunha da Costa

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

Especialidade Física Teórica e aprovada em sua forma final pelo  
Curso de Pós-Graduação em Física.

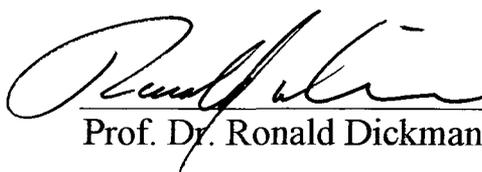


Prof. Dr. Wagner Figueiredo - UFSC  
(Orientador)



Prof. Dr. Danilo Almeida - UFSC  
(Coordenador)

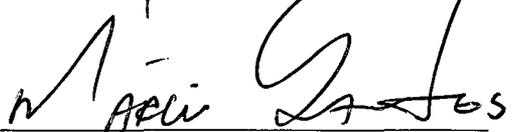
Banca examinadora



Prof. Dr. Ronald Dickman - UFMG



Prof.ª Dr.ª Bartira Cabral da Silveira Grandi - UFSC



Prof. Dr. Márcio Santos - UFSC  
(Suplente)

## Agradecimentos

A minha namorada Kariny, aos meus pais e avós, pelo carinho, compreensão, apoio e incentivo.

Ao professor Wagner Figueiredo, pela dedicação e paciência.

A CAPES e ao curso de Pós-Graduação em Física pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que atuaram direta e indiretamente na execução deste trabalho.

Sobretudo, a DEUS.

# Índice

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Monômeros na cadeia linear</b>	<b>5</b>
2.1 Aproximação de campo médio . . . . .	5
2.2 Aproximação de pares . . . . .	17
<b>3 Monômeros na rede quadrada</b>	<b>26</b>
3.1 Aproximação de campo médio . . . . .	26
3.2 Aproximação de pares . . . . .	35
<b>4 Reação entre três monômeros na rede quadrada</b>	<b>48</b>
4.1 Aproximação de campo médio . . . . .	48
4.2 Aproximação de pares . . . . .	56
<b>5 Conclusões</b>	<b>67</b>
<b>Apêndice</b>	<b>67</b>
<b>A Discussão adicional sobre a estabilidade das soluções</b>	<b>68</b>
<b>B Reação de dois monômeros na presença de um terceiro não reagente</b>	<b>71</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>74</b>

# Resumo

Neste trabalho estudamos um modelo de três monômeros que podem ser adsorvidos em redes uni- e bidimensionais. Consideramos diferentes taxas de reação entre pares de monômeros. Inicialmente estudamos em detalhe a situação quando a reação entre um dado par de monômeros é proibida e, em seguida, quando todas as reações são permitidas. Usamos as aproximações de campo médio e de pares para desacoplar as equações de movimento que descrevem a evolução do sistema. Determinamos os estados estacionários e o diagrama de fases dos modelos, indicando regiões físicas onde as reações são processadas continuamente. O diagrama de fases e os estados estacionários foram investigados por métodos analíticos e numéricos, e encontramos a linha de estabilidade dinâmica das soluções. Quando os três pares possíveis de monômeros exibem a mesma taxa de reatividade, o diagrama de fases que obtivemos em duas dimensões é similar àquele determinado por Bassler e Browne [Phys. Rev. Lett. 77, 4094 (1996)] em uma dimensão e usando a aproximação de pares.

# Abstract

In this work we studied a model of three monomers which can be adsorbed on one and two dimensional lattices. We take different reactivity rates among pairs of monomers. For instance, we study in detail the situation when the reaction between a pair of monomers is forbidden and then we studied the case where all the monomers can react with each other. We used the mean-field and the pair approximations to obtain the equations of motion for the evolution of the system. We found the stationary states and the phase diagram of the models indicating physical regions where reactions are proceed indefinitely. The phase diagram and the stationary states were investigated by analytical and numerical methods, and we stress the dynamical stability of the solutions. When the three possible pairs of monomers exhibit the same reactivity rate, the phase diagram (we obtained) in two dimensions is quite similar to the one found by Bassler and Browne [Phys. Rev. Lett. 77, 4094 (1996)] in one dimension, using the pair approximation.

# Capítulo 1

## Introdução

Sabemos que a descrição de sistemas físicos envolvendo um grande número de graus de liberdade é possível através de um tratamento estatístico, onde as conhecidas leis da teoria das probabilidades são aplicadas, de modo que as grandezas macroscopicamente mensuráveis são relacionadas com os valores médios de grandezas microscópicas. Por exemplo, a temperatura de um sistema (isolado) é definida em termos da energia cinética média dos constituintes do sistema. Para tal descrição existe um formalismo (o formalismo Gibbsiano) que é um método de solução de problemas aplicado aos sistemas que estão em equilíbrio termodinâmico, isto é, sistemas em que as variáveis que o caracterizam (como pressão, temperatura...) não variam mais com o tempo [1, 2]. Este é o trabalho da Mecânica Estatística de Equilíbrio, que descreve os sistemas físicos que estão em equilíbrio térmico.

Porém, muitos dos sistemas estudados não estão em equilíbrio, seja dinâmico ou térmico: o aquecimento da água para se fazer um café, ou o resfriamento de uma sala com um condicionador de ar são exemplos de sistemas que não estão em equilíbrio térmico com o meio que os cercam pois apresentam temperaturas diferentes daquele meio.

Além destes existem os sistemas biológicos que sempre estão sujeitos a diferenças de pressão, de temperatura, de concentração das espécies e também a reações químicas. Neste caso, o estudo destas reações nos ajudaria a compreender os vários aspectos da vida, desde a simples formação de um vírus até a formação de um ser mais complexo [3]. Além disso, o conhecimento de muitas reações poderia até melhorar o meio ambiente e preservar mais a natureza. Por exemplo, sabemos que os automóveis emitem grandes quantidades de monóxido de carbono ( $CO$ ) que é um gás consideravelmente poluidor. Mas há aquela

famosa reação de oxidação  $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$  [4] que, se compreendida em detalhes, pode ser aproveitada no escapamento dos veículos para diminuir o índice de poluição. Permitindo-se que o  $CO$  liberado na combustão reaja, de algum modo, num recipiente com  $O_2$  extraído da atmosfera, então os veículos seriam menos poluentes; esse é o papel desempenhado pelos catalisadores existentes hoje nos carros. Como existe uma diferença de concentração das espécies entre tal recipiente e o meio externo haverá a difusão das partículas produzidas ( $CO_2$ ) de um meio para o outro e, portanto, trata-se de um sistema físico que está fora do equilíbrio. Então, métodos específicos devem ser aplicados para descrever o processo de reação já que não há um formalismo de Gibbs para sistemas fora de equilíbrio.

Ziff, Gulari e Barshad [4] propuseram um modelo para esta reação, que ficou conhecido como modelo ZGB. Sabendo-se que esta reação pode ser catalisada pela platina, eles simularam a superfície deste metal através de uma rede quadrada onde cada sítio da rede pode ser ocupado por apenas uma das espécies reagentes,  $CO$  ou  $O_2$ , sendo que este último necessita de dois sítios vazios primeiros vizinhos para ser adsorvido. Como podem ser escolhidos para a adsorção ou o monóxido de carbono, ou o  $O_2$ , então o modelo necessita de apenas um parâmetro,  $y_{CO}$ , para descrever os seus estados estacionários. Este parâmetro está relacionado com as pressões parciais dos gases e podemos interpretá-lo como a probabilidade de que o próximo elemento reagente que será escolhido para ser adsorvido seja  $CO$ . Quando uma molécula de  $CO$  é adsorvido num sítio que inicialmente está vazio, os seus quatro vizinhos mais próximos são pesquisados à procura de algum átomo de oxigênio para que haja a formação do  $CO_2$ , que imediatamente deixa a rede produzindo dois novos sítios vazios e uma nova reação pode iniciar. Entretanto, se o reagente escolhido for  $O_2$ , com probabilidade  $1 - y_{CO}$ , então será necessário um par de sítios primeiros vizinhos vagos para que esta ligação entre os átomos de oxigênio seja rompida, e cada átomo seja adsorvido independentemente em cada sítio. A seguir, os seis sítios vizinhos mais próximos destes serão pesquisados à procura de algum  $CO$  para que ocorra a formação do gás carbônico. A simulação deste modelo mostrou que o sistema pode evoluir para três classes de estados estacionários, dependendo do valor do parâmetro  $y_{CO}$ : para  $y_{CO} \leq y_1$  a rede acaba completamente coberta por átomos de oxigênio, enquanto que para  $y_{CO} > y_2$  tal saturação se dá com moléculas de  $CO$ . Se  $y_1 < y_{CO} \leq y_2$  o sistema evolui para os chamados

estados reativos, isto é, estados estacionários em que a produção do dióxido de carbono ocorre continuamente. O modelo também apresenta mudanças em seu comportamento estacionário semelhantes às transições de fases dos sistemas em equilíbrio. Uma simples alteração no valor de  $y_{CO}$  pode levar o sistema para estados estacionários bastante diferentes. Por isso, tais mudanças de comportamento foram chamadas de *transições de fases cinéticas*. Assim, muitas das nomenclaturas dos sistemas em equilíbrio foram estendidas aos sistemas dinâmicos. A transição do estado estacionário saturado por  $O$  para o estado estacionário reativo, no modelo de ZGB, ocorre de maneira contínua, sendo semelhante a uma transição de fases de segunda ordem, onde as densidades das espécies depositadas na rede variam de modo contínuo em função de  $y_{CO}$ . Já a transição do estado estacionário reativo para o estado estacionário saturado de  $CO$  se dá de maneira descontínua sendo, então, análoga a uma transição de primeira ordem.

Dickman [5] aplicou as aproximações de campo médio e de pares ao modelo ZGB a fim de obter expressões analíticas para os resultados encontrados via simulação. Como a rede pode conter sítios vazios ou ocupados por átomos de oxigênio ou por moléculas de  $CO$ , então definiu  $p_i = N_i/N$ , sendo  $N_i$  a quantidade de sítios da rede ocupados pela espécie  $i$  e  $N$  o número total de sítios, como sendo a densidade de sítios ocupados pela espécie  $i$ , ou a probabilidade de que um sítio da rede esteja ocupado por algum reagente do tipo  $i$ . Desta forma são encontradas as equações diferenciais que descrevem a evolução temporal destas quantidades. Para a aproximação de pares foram utilizadas as densidades de pares, ou de ligações do tipo  $i - j$ , o que significa que um par de sítios primeiros vizinhos está ocupado por um elemento do tipo  $i$  e por um elemento do tipo  $j$ . Estas aproximações serviram de base para uma série de trabalhos que foram estudados envolvendo reações em superfícies catalíticas (ver referência [6] e citações nela contidas).

Em nosso trabalho usaremos também estas aproximações para o estudo de um sistema envolvendo três monômeros reagentes cujas reações podem ser catalisadas por alguma superfície.

É claro que o modelo utilizado para descrever certa reação vai depender da própria reação. Krapivsky [7] estudou um modelo de reação catalítica irreversível envolvendo dois monômeros  $A$  e  $B$  reagindo entre si para formar um dímero ( $AB$ ), considerando que cada

sítio da rede pode ser ocupado por apenas uma das espécies reagentes, e a reação somente ocorre entre espécies distintas que são vizinhas mais próximas. Ele mapeou esse processo no modelo de Ising cinético, e mostrou que a dinâmica do processo é uma superposição das dinâmicas de troca de spins à temperatura infinita (dinâmica de Kawasaki [8]) e da dinâmica de inversão de spins à temperatura nula (dinâmica de Glauber [9]). Resolvendo esse modelo analiticamente ele mostrou que o tempo de saturação da rede com uma das espécies é proporcional a  $N \ln N$ , onde  $N$  é o número de sítios da rede.

Modelos mais realistas devem levar em conta a difusão das espécies na rede, dessorção espontânea [10] sem que tenha havido alguma reação, recombinação dos reagentes, efeitos da temperatura, etc, o que aumenta a complexidade de tais sistemas. Se aumentarmos em um o número de monômeros reagentes teremos um sistema completamente distinto, com diagrama de fases muito diferente. Um exemplo é o modelo introduzido por Bassler e Browne [11]. Eles consideraram um modelo unidimensional de reações catalíticas envolvendo três monômeros distintos, e utilizaram as aproximações de campo médio, de pares e até de tripletos [12] para a determinação do diagrama de fases que envolve transições entre estados estacionários distintos de acordo com os valores dos parâmetros usados no modelo.

Neste trabalho será considerado um sistema de três monômeros cujas reações são supostas catalisadas por alguma superfície. Vamos admitir que dois destes monômeros não podem reagir entre si e reagem com um terceiro monômero com taxas de reações diferentes, através da introdução de um parâmetro ( $\beta$ ) que medirá a probabilidade relativa de reação. Dependendo do valor deste parâmetro, bem como de outros, o sistema pode se comportar de modo diferente, inclusive reproduzindo resultados de outros modelos. Desta forma, no capítulo 2 apresentamos a versão unidimensional do modelo que é descrita nas aproximações de campo médio e de pares. No capítulo 3 estendemos a descrição para o caso bidimensional. No capítulo 4 apresentamos outras possibilidades de reações envolvendo os três monômeros, como, por exemplo, a reação entre todos os pares, que é a forma bidimensional do modelo de Bassler e Browne. Em todos os casos utilizamos as aproximações de campo médio e de pares, e as equações diferenciais resultantes são resolvidas analiticamente (quando possível) e numericamente para obter os estados estacionários, possibilitando a determinação do diagrama de fases e a estabilidade do sistema em torno destes estados.

## Capítulo 2

# Monômeros na cadeia linear

### 2.1 Aproximação de campo médio

Consideramos uma rede unidimensional dividida em sítios, onde cada sítio ou pode estar vazio ou pode conter apenas um elemento e este pode abandonar a rede mediante alguma reação. O sistema é estudado no limite em que a reação é controlada pela taxa de adsorção. Sejam dois monômeros  $B$  e  $C$  que competem entre si para reagir com um terceiro monômero que chamamos de  $A$  para formar os dímeros  $AB$  e  $AC$ , e suponhamos que  $B$  e  $C$  não reagem entre si.

Vamos tomar  $y_k$  como sendo a probabilidade de que o próximo monômero a ser adsorvido na cadeia seja da espécie  $k$ . Como deve chegar um elemento por vez é imediato que

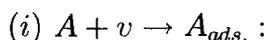
$$y_A + y_B + y_C = 1, \quad (2.1)$$

para que a probabilidade de adsorção de qualquer espécie esteja normalizada. Estas probabilidades devem ser constantes desde que nossa superfície (unidimensional) esteja em contato com algum reservatório infinito de monômeros  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Vamos admitir que ocorrem reações num dado sítio  $i$  da rede envolvendo seus primeiros vizinhos, sem levar em conta as correlações existentes entre tais sítios. As reações possíveis de ocorrer, neste caso, são:

$A + v \rightarrow A_{ads.}$	$B + v \rightarrow AB \uparrow + 2v$	$A + v \rightarrow AB \uparrow + 2v$
$B + v \rightarrow B_{ads.}$	$C + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$	$A + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$
$C + v \rightarrow C_{ads.}$		

Nesta tabela  $v$  significa um sítio vazio e o subscrito “ads” indica adsorvido. Desta forma, a primeira reação nos diz que o monômero  $A$  caiu num sítio que estava vazio e fica adsorvido. Já a reação  $C + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$  nos diz que o monômero  $C$  caiu num sítio que estava vazio e, por haver um monômero do tipo  $A$  a sua volta, eles formaram o dímero  $AC$  que imediatamente abandonou a rede deixando dois novos sítios vagos para que o processo da reação possa continuar novamente (que também significa a restauração do catalisador representado pela rede). Na aproximação de campo médio as taxas para estas reações são estimadas com base nas densidades locais de monômeros, não levando em conta as correlações espaciais, de maneira que a probabilidade de termos um par de sítios do tipo  $i - j$  é simplesmente o produto de tais densidades. Por causa disto, muitas reações deixam de ocorrer, como a existência de pares  $AB$  próximos, alterando os resultados. A descrição exata do sistema se dá através de uma equação diferencial, chamada equação mestra, que descreve a evolução temporal da probabilidade de ocorrência de uma dada configuração da rede e, para isto, devemos conhecer as taxas de transição entre tais configurações. Mas isto pode tornar o problema mais complicado.



Neste caso  $A$  é selecionado para ser adsorvido com probabilidade  $y_A$  independentemente do sítio  $i$  estar vazio ou não (figura 2.1). Este evento ocorre com probabilidade  $y_A p_v$ ,

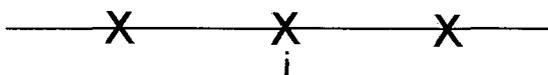


Figura 2.1: Representação da rede unidimensional em que o sítio central  $i$  está vazio para receber os elementos que poderão reagir com os seus vizinhos mais próximos.

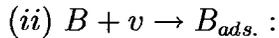
onde  $p_v$  é a probabilidade de  $i$  estar vazio, e levamos em conta que ela é a mesma para qualquer sítio.  $p_v$  também pode ser interpretado como a densidade de sítios vazios, já que  $p_v = \frac{N_v}{N}$  é o número de sítios vazios dividido pelo número total de sítios da rede  $N$ <sup>1</sup>. Esta dupla interpretação se dá porque os sítios vazios estão distribuídos aleatoriamente na rede.

<sup>1</sup>Da mesma forma podemos definir as densidades de sítios ocupados pelos monômeros  $A$ ,  $B$  e  $C$  como  $p_A$ ,  $p_B$  e  $p_C$ , respectivamente.

Para que  $A$  fique adsorvido na rede é necessário que os seus dois sítios vizinhos não estejam ocupados nem por  $B$  e nem por  $C$ ; caso contrário, haverá a formação do produto  $AB$  ou  $AC$ . Logo, os sítios vizinhos de  $i$  ou devem estar vazios ou devem estar ocupados por outro  $A$  e a probabilidade para isto vale  $(p_A + p_v)^2 = (1 - p_B - p_C)^2$ , que é a probabilidade deles não estarem ocupados nem por  $B$  e nem por  $C$ , onde usamos a relação de vínculo  $p_A + p_B + p_C = 1 - p_v$ , já que cada sítio deve possuir um monômero  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ou deve estar vazio. Portanto, a taxa para que tal reação ocorra vale

$$y_{AP_v} (p_A + p_v)^2, \quad (2.2)$$

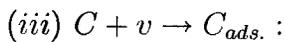
fornecendo-nos  $\Delta N_A = 1$  (número de sítios da rede ocupados por monômeros da espécie  $A$ ) e  $\Delta N_v = -1$ ; as quantidades de  $B$  e de  $C$  na rede permanecem inalteradas.



Como  $B$  reage apenas com  $A$  então, para que este evento ocorra, é necessário que os sítios vizinhos daquele em que  $B$  está chegando não contenham  $A$ . A probabilidade deles não terem  $A$  vale  $(1 - p_A)^2$ , e a taxa para a ocorrência desta reação é

$$y_{BP_v} (1 - p_A)^2, \quad (2.3)$$

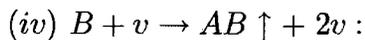
onde, neste caso,  $\Delta N_B = 1$  e  $\Delta N_v = -1$ .



Este caso é igual ao anterior quando trocamos  $B$  por  $C$  e obtemos

$$y_{CP_v} (1 - p_A)^2, \quad (2.4)$$

com  $\Delta N_C = 1$  e  $\Delta N_v = -1$ .



Para esta reação ocorrer, deve haver pelo menos um  $A$  em torno do sítio  $i$ . Temos aqui duas situações distintas: uma em que os dois sítios vizinhos de  $i$  são da espécie  $A$ , e outra onde apenas um deles é da espécie  $A$ . A probabilidade de  $B$  chegar estando  $i$  vazio e os dois vizinhos ocupados por  $A$  vale  $y_{BP_v} p_A^2$ . Note que não especificamos qual dos dois monômeros  $A$  deve ser escolhido;  $B$  deve reagir com qualquer um deles. A probabilidade de  $B$  chegar estando  $i$  vazio e um dos seus vizinhos ocupado por  $A$  vale  $2y_{BP_v} p_A (p_B + p_C + p_v)$ , isto porque existem duas maneiras distintas de colocarmos um  $A$  em dois sítios (por isto,

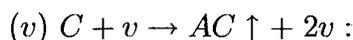
o fator 2), e se um dos sítios vizinhos deve possuir  $A$  o outro deve ter  $B$ ,  $C$  ou estar vazio. Como uma situação exclui a outra, então a probabilidade desta reação é

$$y_B p_v p_A^2 + 2y_B p_v p_A (p_B + p_C + p_v) = y_B p_v [p_A^2 + 2p_A (1 - p_A)].$$

Adicionando e subtraindo  $(1 - p_A)^2$  do termo entre colchetes, a taxa para esta reação poderá ser escrita numa forma mais simples

$$y_B p_v [1 - (1 - p_A)^2], \quad (2.5)$$

onde  $\Delta N_A = -1$  e  $\Delta N_v = 1$ .

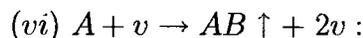


Este caso é igual ao anterior quando trocamos  $B$  por  $C$ , e obtemos

$$y_C p_v [1 - (1 - p_A)^2], \quad (2.6)$$

com  $\Delta N_A = -1$  e  $\Delta N_v = 1$ .

Para descrever as outras duas reações que envolvem a formação dos dímeros  $AB$  e  $AC$ , devemos levar em conta o fato de que existe a possibilidade de o elemento  $A$  chegar num sítio vazio e encontrar como vizinhos  $B$  e  $C$ . Queremos dizer que a formação de  $AB$  ( $AC$ ) dependerá da presença ou não de  $C$  ( $B$ ), já que  $A$  pode reagir com qualquer um destes elementos. Devemos então introduzir algum parâmetro que nos diga como é a reação entre  $A$  e  $B$  ( $C$ ) na presença de  $C$  ( $B$ ). Por exemplo, chamaremos de  $\Pi_{AB}$  a probabilidade de  $A$  reagir com  $B$  na presença de  $C$ , sendo que na ausência de  $C$  este fator vale 1, e na sua presença ele fica definido no intervalo  $[0, 1)$ .



Sabemos que deve haver a formação de  $AB$ , então pelo menos um dos sítios vizinhos do sítio vazio deve possuir um monômero  $B$ , o que nos permite identificar duas situações: uma em que existem dois elementos  $B$ , e outra em que existe apenas um. Para a primeira situação ficamos com uma taxa  $y_A p_v p_B^2$ . Para a segunda situação temos um fator  $2y_A p_v p_B$  que deve ser multiplicado pela probabilidade de o outro vizinho estar ocupado por  $C$  ou não, e o fator 2 é justificado pelo fato de existirem duas possibilidades distintas de colocarmos um  $B$  em dois sítios. Não havendo  $C$ , tal probabilidade será  $(p_A + p_v)$ , e havendo  $C$  esta probabilidade será  $p_C \Pi_{AB}$ , porque existe a possibilidade de  $A$  escolher  $B$  na presença

deste  $C$ . Podemos verificar que se  $\prod_{AB}$  for muito pequeno então a formação de  $AB$  será desfavorecida devido à presença deste  $C$ . Logo, a taxa total para esta reação pode ser escrita como

$$y_{AP_v} p_B^2 + 2y_{AP_v} p_B \left[ (p_A + p_v) + p_C \prod_{AB} \right], \quad (2.7)$$

com  $\Delta N_B = -1$  e  $\Delta N_v = 1$ .



Esta reação é da mesma forma que a anterior e devemos trocar  $B$  por  $C$  obtendo

$$y_{AP_v} p_C^2 + 2y_{AP_v} p_C \left[ (p_A + p_v) + p_B \prod_{AC} \right], \quad (2.8)$$

com  $\Delta N_C = -1$  e  $\Delta N_v = 1$ .

Agora introduzimos um parâmetro que descreve melhor as probabilidades das reações. Definindo-se  $\beta = \frac{\prod_{AB}}{\prod_{AC}} \in (0, 1]$ , vemos que o caso  $\beta \rightarrow 0$ , ou seja,  $\prod_{AB} \rightarrow 0$ , nos diz que  $A$  reage apenas com  $C$ , enquanto que se  $\beta = 1$ , então  $A$  escolhe  $B$  com a mesma probabilidade de escolher  $C$ . Como  $A$  deve escolher  $B$  ou  $C$ , então uma relação imediata é

$$\prod_{AB} + \prod_{AC} = 1,$$

que juntamente com a definição de  $\beta$  nos fornece

$$\prod_{AB} = \frac{\beta}{1 + \beta} \text{ e } \prod_{AC} = \frac{1}{1 + \beta}. \quad (2.9)$$

Desta forma, as equações que descrevem a evolução temporal das densidades podem ser escritas como

$$\frac{dp_A}{dt} = p_v \left\{ y_A (p_A + p_v)^2 - (y_B + y_C) \left[ 1 - (1 - p_A)^2 \right] \right\}, \quad (2.10)$$

$$\frac{dp_B}{dt} = p_v \left\{ y_B (1 - p_A)^2 - y_{AP_B}^2 - 2y_{AP_B} \left[ p_A + p_v + p_C \frac{\beta}{1 + \beta} \right] \right\}, \quad (2.11)$$

$$\frac{dp_C}{dt} = p_v \left\{ y_C (1 - p_A)^2 - y_{AP_C}^2 - 2y_{AP_C} \left[ p_A + p_v + p_B \frac{1}{1 + \beta} \right] \right\}, \quad (2.12)$$

sujeitas ao vínculo  $p_A + p_B + p_C = 1 - p_v$ .

Por serem equações diferenciais não-lineares e acopladas uma melhor compreensão do sistema é obtida estudando-se a estabilidade das soluções. Para tanto, vamos escrever estas equações em termos de novas variáveis a fim de facilitar a sua análise. Sendo assim, somando as equações (2.11) e (2.12) obtemos:

$$\frac{d(p_B + p_C)}{dt} = p_v (1 - y_A) (1 - p_A)^2 - 2y_{AP_v} (p_B + p_C) + y_{AP_v} (p_B + p_C)^2, \quad (2.13)$$

e subtraindo as mesmas equações temos

$$\begin{aligned} \frac{d(p_B - p_C)}{dt} &= p_v \left\{ (y_B - y_C) (1 - p_A)^2 + y_A (p_B - p_C) [(p_B + p_C) - 2] \right\} - \\ &\quad 2p_v y_A p_B p_C \left( \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Podemos fazer ainda a seguinte mudança de variáveis:  $\Delta = p_B + p_C$  e  $\delta = p_B - p_C$  de modo que as novas equações a serem estudadas são:

$$\frac{dp_A}{dt} = p_v \left\{ y_A (1 - \Delta)^2 - (1 - y_A) [1 - (1 - p_A)^2] \right\} = f_A, \quad (2.15)$$

$$\frac{d\Delta}{dt} = p_v \left[ (1 - y_A) (1 - p_A)^2 - y_A + y_A (1 - \Delta)^2 \right] = f_\Delta, \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\delta}{dt} &= p_v \left[ (2r - 1) (1 - y_A) (1 - p_A)^2 + \delta y_A (\Delta - 2) - \frac{y_A (\Delta^2 - \delta^2)}{2} \left( \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right) \right] \\ &= f_\delta, \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde definimos que  $y_B = r(1 - y_A)$ , sendo  $r \in [0, 1]$ .

Devido à semelhança entre as expressões (2.15) e (2.16) podemos somar e subtrair estas expressões a fim de obter as seguintes novas equações:

$$\frac{d(p_A + \Delta)}{dt} = (1 - p_A - \Delta) \left[ 2(1 - y_A) (1 - p_A)^2 + (2y_A - 1) - 2y_A \Delta (2 - \Delta) \right],$$

e

$$\frac{d(p_A - \Delta)}{dt} = (2y_A - 1) (1 - p_A - \Delta).$$

Agora, definimos as novas variáveis:  $\alpha = p_A + \Delta$  e  $\gamma = p_A - \Delta$  e obtemos

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha) \left[ \frac{1}{2} (\alpha^2 + \gamma^2) + \gamma (\alpha - 2) (1 - 2y_A) + 1 - 2\alpha \right], \quad (2.18)$$

e

$$\frac{d\gamma}{dt} = (1 - 2y_A) (\alpha - 1). \quad (2.19)$$

Utilizamos agora estas duas expressões, juntamente com a equação (2.17), para encontrar os estados estacionários e assim estudar a estabilidade dos mesmos. Para isto devemos determinar tais estados, e isto é obtido quando resolvemos o sistema não-linear acima igualando o lado direito destas equações a zero. Após encontrarmos estas soluções, expandimos as funções  $f_A$ ,  $f_\Delta$  e  $f_\delta$  em série de Taylor até a primeira ordem em torno destes estados.

Assim, ficamos com um sistema linearizado que é mais fácil de ser estudado, e as expressões (2.15)-(2.17) poderão ser compactadas na seguinte forma matricial

$$\frac{d\vec{w}}{dt} = J\vec{w}, \quad (2.20)$$

onde  $J$  é a matriz jacobiana para o sistema linearizado calculada para os estados estacionários, representados pelo ponto fixo  $p_A^*$ ,  $\Delta^*$  e  $\delta^*$ , e  $\vec{w}$  é um vetor de componentes  $\tilde{p}_A = p_A - p_A^*$ , etc. Para resolver esta equação matricial podemos supor uma solução da forma  $\vec{w} = \vec{\xi}e^{\lambda t}$ , que, quando substituída na equação (2.20), nos leva a  $J\vec{\xi} = \lambda\vec{\xi}$ , que é um problema de autovalores e autovetores. Deste modo, a primeira componente de tal solução, após diagonalizarmos o sistema, terá a forma  $\tilde{p}_A = p_A^* + c_1e^{\lambda t}$ , onde  $c_1$  é uma constante relacionada às componentes dos autovetores e às condições iniciais e, para que  $\tilde{p}_A \rightarrow p_A^*$  no limite  $t \rightarrow \infty$ , será necessário que  $\lambda < 0$ . Portanto, a estabilidade do sistema é estudada seguindo-se o algoritmo:

- i) resolvemos as equações (2.17-2.19) para os estados estacionários;
- ii) encontramos os autovalores de  $J$ ;
- iii) escolhemos os autovalores negativos ( $\lambda < 0$ ) para que a solução seja estável.

Uma solução imediata é fazer  $\alpha - 1 = 0$ , ou seja,  $p_v = 0$ , o que nos dá os estados onde a superfície está saturada. Como os monômeros  $B$  e  $C$  não reagem entre si, então parece natural supor que tal saturação se dá de duas maneiras distintas: uma na qual temos somente  $B$  e  $C$ , em proporções que dependem dos parâmetros  $\beta$  e  $r$ , e outra onde apenas existe o monômero  $A$ . Numa fase saturada de  $A$ ,  $p_A^* = 1$ ,  $\Delta^* = \delta^* = 0$ , e o ponto fixo obtido é  $P(p_A^*, \Delta^*, \delta^*) \equiv (1, 0, 0)$ ; já para a fase saturada de  $B$  e  $C$ ,  $p_A^* = 0$ ,  $\Delta^* = 1$  e  $\delta^* = \delta^*(\beta, r)$ , nos dando uma linha de pontos fixos:  $P(0, 1, \delta(\beta, r))$ . Para a fase saturada de  $A$  a matriz jacobiana apresenta dois autovalores nulos e um autovalor  $1 - 2y_A$ , de modo que esta fase será estável apenas se  $y_A > 1/2$ . Para a fase saturada de  $B$  e  $C$  os autovalores são zero e  $2y_A - 1$ , e a estabilidade deste estado ocorre<sup>1</sup> se  $y_A < 1/2$ .

Mas podemos obter outras soluções quando fizermos  $\alpha - 1 \neq 0$ . Neste caso as equações (2.17-2.19) se reduzem a

$$1 - 2y_A = 0, \quad (2.21)$$

<sup>1</sup>Esta condição é necessária mas não suficiente porque os valores nulos não garantem a estabilidade deste estado. Para uma maior certeza devemos analisar os termos de ordem superior na expansão.

$$\frac{1}{2}(\alpha^2 + \gamma^2) + \gamma(\alpha - 2)(1 - 2y_A) + 1 - 2\alpha = 0, \quad (2.22)$$

$$(2r - 1)(1 - y_A)(1 - p_A)^2 + \delta y_A(\Delta - 2) - \frac{y_A(\Delta^2 - \delta^2)}{2} \left( \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right) = 0, \quad (2.23)$$

que deve caracterizar possíveis estados reativos, já que  $p_v^* \neq 0$ .

Observamos que a equação (2.21) fornece um único estado reativo para  $y_A = \frac{1}{2}$ . Neste caso, a equação (2.19) é nula para todos os instantes de tempo desde os instantes iniciais, nos dizendo que a quantidade  $\gamma$  permanece constante, sendo, portanto, um invariante do movimento. Então, no decurso de sua evolução, o sistema passa por estados onde  $\gamma$  é constante e dado por  $\gamma = \gamma^* = p_A(0) - \Delta(0)$  fixado pelas condições iniciais. Assim sendo a equação (2.22) transforma-se na seguinte equação algébrica:

$$\alpha^2 - 4\alpha + (\gamma^{*2} + 2) = 0,$$

de modo que o valor estacionário de  $\alpha$ , compatível com as condições iniciais e de vínculo é

$$\alpha^* = 2 - \sqrt{2 - \gamma^{*2}}.$$

Assim, a concentração da espécie  $A$  em termos das condições iniciais vale, no estado reativo,

$$p_A^* = \frac{1}{2} \left( 2 + \gamma^* - \sqrt{2 - \gamma^{*2}} \right). \quad (2.24)$$

Também temos que

$$p_B^* + p_C^* = \frac{1}{2} \left( 2 - \gamma^* - \sqrt{2 - \gamma^{*2}} \right). \quad (2.25)$$

Se começarmos com uma situação onde, por exemplo,  $p_A(0) = p_B(0) + p_C(0)$ , então  $\gamma^* = 0$  e  $\alpha^* = 2 - \sqrt{2}$ , de onde tiramos o valor para a concentração de sítios vazios como sendo  $p_v = 0,41421$ , em completo acordo com os resultados obtidos via integração numérica das equações (2.10)-(2.12), cujos resultados são apresentados na figura 2.2 da próxima página. Nesta figura, isto corresponde à situação em que  $B$  e  $C$  reagem igualmente com  $A$  e chegam com a mesma probabilidade na superfície. Pelo fato de não levarmos em conta correlações espaciais entre sítios, observamos uma pequena concentração de  $A$  coexistindo com os monômeros  $B$  e  $C$ . Isto pode ser visualizado pela pequena curvatura em torno de um (se  $y_A > 0,5$ ) e de zero (se  $y_A < 0,5$ ). Para  $y_A = 0,5$  o resultado obtido é o mesmo que para o modelo de dois monômeros reagindo. De fato, sendo  $\beta = 1$  e  $r = 0,5$  ficamos

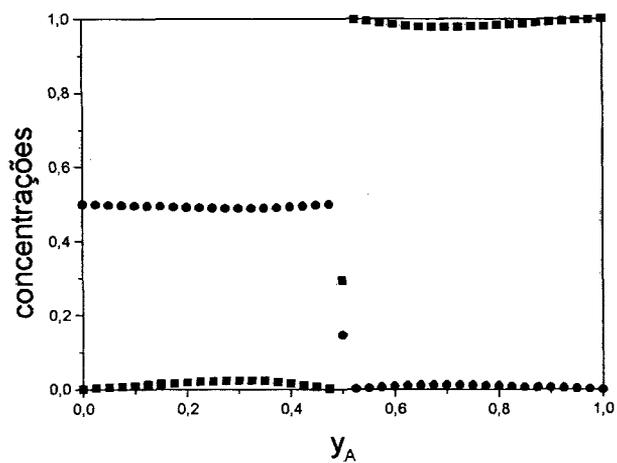


Figura 2.2: Concentrações dos monômeros A (quadrados), B e C (círculos) em função da taxa de adsorção de A. Usamos  $\beta = 1$  e  $r = 0,5$  para uma rede inicialmente vazia.

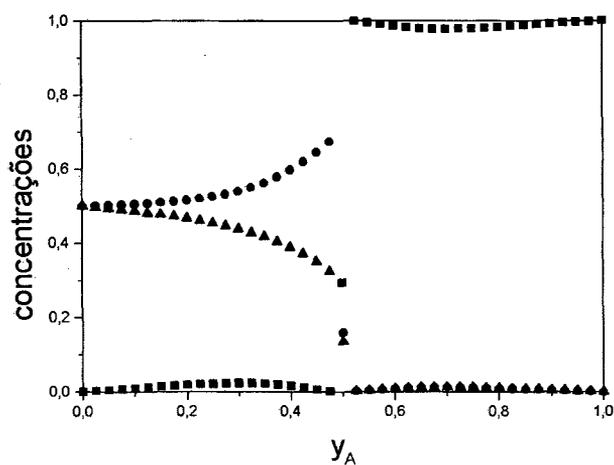


Figura 2.3: Concentrações dos monômeros A, B e C em função da taxa de adsorção de A, representados por quadrados, círculos e triângulos, respectivamente. Aqui  $r = 0,5$ ,  $\beta = 0$  e a condição inicial é de rede vazia.

com uma situação em que, do ponto de vista de  $A$ , os elementos  $B$  e  $C$  são quimicamente indistinguíveis e, portanto, comportam-se como se fossem o mesmo monômero. Na figura 2.3 mostramos o resultado para o caso em que  $B$  não reage com  $A$  porque foi imposto a condição  $\beta = 0$  ( $\Pi_{AB} = 0$ ). Na região da figura em que  $y_A < 0,5$  e rede inicialmente vazia, a superfície acaba com grandes concentrações de  $B$ , porque à medida que os monômeros  $C$  vão chegando eles reagem com  $A$ , enquanto que não existe nenhuma possibilidade de tirarmos os monômeros  $B$ . Aqui devemos ter ilhas de  $C$  e  $B$  misturadas: por exemplo, quantidades de  $C$  cercadas de  $B$ ; por isso, a curva de  $B$ , nesta região, não é exatamente um. Devemos suspeitar destes resultados porque a situação  $\beta = 0$  nos diz que  $A$  não reage com  $B$  que está chegando na superfície e, portanto, deveríamos encontrar uma concentração de  $B$  não nula mesmo para  $y_A > 0,5$ , o que será discutido no apêndice B. As figuras 2.4 e 2.5 exibem o comportamento dos estados estacionários para duas condições iniciais diferentes e mesma probabilidade de reação entre  $A$  e  $B$ . Na figura 2.4, a condição inicial é de rede vazia, já a figura 2.5 apresenta uma condição inicial tal que  $p_A = 0,12$ ,  $p_B = 0,43$  e  $p_C = 0,18$ , nos mostrando a validade das relações (2.24) e (2.25) para o estado reativo.

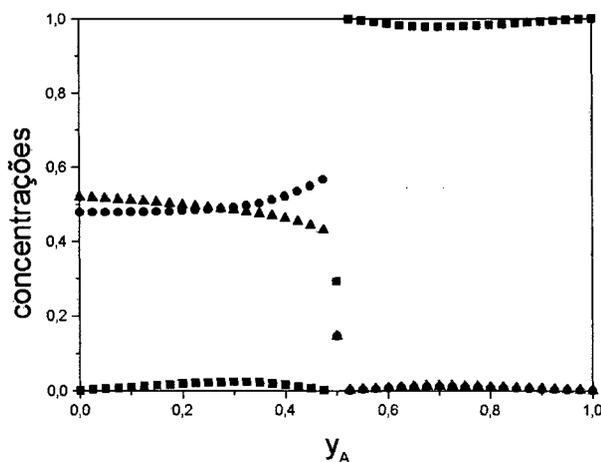


Figura 2.4: Densidades de monômeros  $A$  (quadrados),  $B$  (círculos) e  $C$  (triângulos) em função da taxa de adsorção de  $A$ . A condição inicial é de rede vazia com  $\beta = 0,37$  e  $r = 0,48$ .

Como podemos observar por estas figuras, o comportamento dos estados estacionários é afetado pelas condições iniciais e pela forma como  $A$  e  $B$  ( $C$ ) reagem. A figura

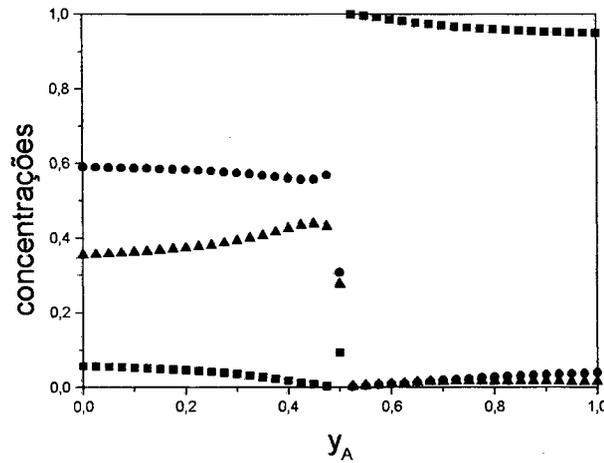


Figura 2.5: Nesta figura continuamos com os mesmos valores de  $\beta = 0,37$  e  $r = 0,48$ , mas a condição inicial da rede foi modificada para  $p_A = 0,12$ ,  $p_B = 0,43$  e  $p_C = 0,18$ .

2.5 deixa claro o fato de que muitas reações não estão sendo contadas nesta aproximação, e pares de vizinhos  $AB$  ( $C$ ) permanecem na rede. Em todas estas figuras o estado reativo ocorre no ponto singular  $y_A = 0,5$ .

A partir da equação (2.23) podemos achar uma expressão para  $\delta^*$  em função de  $\beta$  e de  $r$  no estado reativo, onde  $y_A = 1/2$ . De fato, resolvendo-se tal equação para  $\delta$  encontramos

$$\delta_{\pm}^* = (2 - \Delta^*) \left( \frac{\beta + 1}{\beta - 1} \right) \pm \sqrt{(\Delta^* - 2)^2 \left( \frac{\beta + 1}{\beta - 1} \right)^2 + \Delta^{*2} - 2(1 - p_A^*)^2 (2r - 1) \left( \frac{\beta + 1}{\beta - 1} \right)}.$$

Observando que o termo fora da raiz é negativo e menor que  $-1$  somos levados a considerar a raiz positiva como sendo a solução física procurada, devido ao valor mínimo que a quantidade  $\delta$  pode assumir. Desta forma

$$\delta^* = (2 - \Delta^*) \left( \frac{\beta + 1}{\beta - 1} \right) + \sqrt{(\Delta^* - 2)^2 \left( \frac{\beta + 1}{\beta - 1} \right)^2 + \Delta^{*2} - 2(1 - p_A^*)^2 (2r - 1) \left( \frac{\beta + 1}{\beta - 1} \right)}. \quad (2.26)$$

Pela sua própria definição, podemos ter combinações dos pares  $(\beta, r)$  tais que no estado reativo existe a mesma quantidade de  $B$  e de  $C$  na superfície. Igualando a equação (2.26)

a zero, e substituindo os valores de  $\Delta^*$ , etc podemos escrever que

$$r = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \left( \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right) \left( \frac{2 - \gamma^* - \sqrt{2 - \gamma^{*2}}}{\sqrt{2 - \gamma^{*2}} - \gamma^*} \right)^2, \quad (2.27)$$

onde  $\gamma^*$  é fornecido pelas condições iniciais. Se, por exemplo, a condição inicial é tal que  $\gamma^* = 0$ , ou seja,  $p_A(0) = p_B(0) + p_C(0)$ , então o resultado obtido para  $r$  nos permite traçar o seguinte diagrama de fases mostrado na figura 2.6. Aqui estamos usando o termo

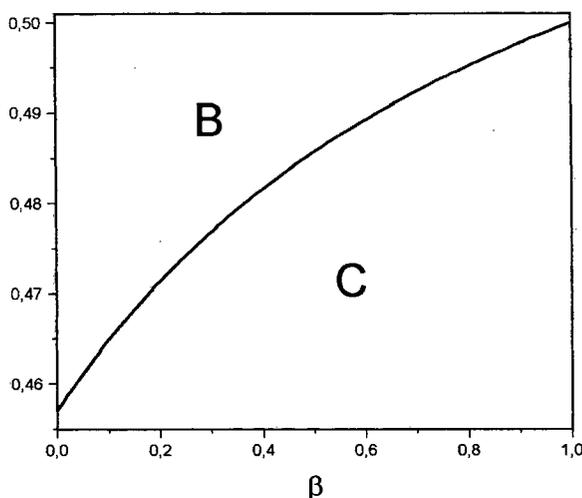


Figura 2.6: Diagrama representativo dos estados estacionários reativos quando  $y_A = 0,5$ . A linha contínua separa as “fases” mais ricas em  $B$  das mais ricas em  $C$ . Exatamente sobre esta linha as densidades estacionárias destes dois monômeros são iguais.

*diagrama de fases* não no sentido de uma transição de fases porque os resultados numéricos mostram que a quantidade  $\delta$  varia continuamente ao passarmos de uma região para outra neste diagrama. Além disto, a densidade de sítios vazios sempre permanece constante neste processo, já que tal resultado vem da condição  $p_v \neq 0$  na busca das soluções. Este termo está sendo utilizado apenas para diferenciarmos três situações distintas que podemos encontrar para os estados estacionários reativos, a saber, estados onde  $p_B \geq p_C$  (correspondente a região rotulada por  $B$  ( $C$ )) e estados onde a superfície apresenta densidades iguais de  $B$  e de  $C$ .

Neste caso os autovalores obtidos foram todos negativos mostrando também a estabilidade do sistema<sup>1</sup>. Logo, a fase reativa é estável em todas as situações distintas que

<sup>1</sup>Uma discussão adicional acerca da estabilidade do sistema no estado reativo é deixada para o Apêndice

podemos obter apenas variando-se os valores de  $\beta$ , de  $r$  e da condição inicial  $\gamma^*$ . Variando-se estes parâmetros, mas deixando fixo o valor de  $y_A = 0,5$ , o sistema sempre irá para um estado estacionário reativo onde sempre existe a possibilidade de formação dos produtos  $AB$  e  $AC$ .

Melhores resultados podem ser obtidos usando-se aproximações que levam em conta as correlações entre sítios da rede, como a aproximação de pares, que será visto na próxima seção.

## 2.2 Aproximação de pares

Na aproximação de pares independentes são inseridas as correlações espaciais entre sítios primeiros vizinhos através de probabilidades condicionais que descrevem como as densidades de pares do tipo  $i - j$  variam. As probabilidades de ocorrência dos pares podem ser vistas como densidades de pares do tipo  $i - j$  ( $i, j = A, B, C, v$ ). Para sabermos quais pares são possíveis e quais são proibidos é conveniente montarmos a seguinte tabela:

	A	B	C	v
A	AA	×	×	Av
B	×	BB	BC	Bv
C	×	CB	CC	Cv
v	vA	vB	vC	vv

onde cada  $\times$  indica que o referido par é proibido<sup>1</sup>. Podemos dizer que um estado possível fica completamente determinado, num dado instante, se especificamos quais elementos estão em quais sítios. Assim, é de se esperar que um par do tipo  $A - v$  seja distinto de um que possua um par  $v - A$ , por exemplo. Estes pares são distintos mas ocorrem com a mesma probabilidade. Podemos, como antes, definir a densidade de sítios da espécie  $i$ , ou a probabilidade de um sítio conter a espécie  $i$ , como  $p_i$ , o que ainda nos fornece a relação de vínculo

$$p_A + p_B + p_C = 1 - p_v.$$

A.

<sup>1</sup>Basta lembrar que o par  $A - B$  ( $C$ ) deve formar o dímero  $AB$  ( $C$ ) que imediatamente sai da superfície deixando dois sítios vazios.

Podemos também definir a probabilidade de um par ser do tipo  $ij$  como  $p_{ij} = p_{ji}$ , que na aproximação de sítios independentes era dada por  $p_{ij} = p_i p_j$ . Na aproximação de pares é introduzida a probabilidade condicional de um sítio ser da espécie  $i$  sabendo-se que um vizinho é da espécie  $j$ . Assim, a densidade de pares de sítios pode ser escrita como:

$$p_{ij} = p_j \varphi(i/j), \quad (2.28)$$

onde  $\varphi(i/j)$  é a probabilidade condicional de se ter um sítio da espécie  $i$  dado que um vizinho é do tipo  $j$ . Somando-se sobre todos os valores de  $i$  podemos obter a relação

$$\sum_i p_{ij} = p_j \sum_i \varphi(i/j) = p_j.$$

Usando este resultado para os pares possíveis da tabela anterior, podemos escrever que

$$p_A = p_{AA} + p_{vA}, \quad (2.29)$$

$$p_B = p_{BB} + p_{CB} + p_{vB}, \quad (2.30)$$

$$p_C = p_{BC} + p_{CC} + p_{vC}, \quad (2.31)$$

$$p_v = p_{Av} + p_{Bv} + p_{Cv} + p_{vv}, \quad (2.32)$$

e, somando-se todas estas expressões podemos achar outra relação de vínculo para os pares:

$$p_{AA} + p_{BB} + p_{CC} + 2(p_{vA} + p_{vB} + p_{vC} + p_{BC}) = 1 - p_{vv}. \quad (2.33)$$

Na aproximação de pares devemos sempre olhar para o par central  $i - j$  e analisar todas as transições que podem ocorrer levando-se em conta como as distribuições vizinhas podem afetar as taxas de cada transição (figura 2.7). Para isto montamos uma tabela auxiliar. As

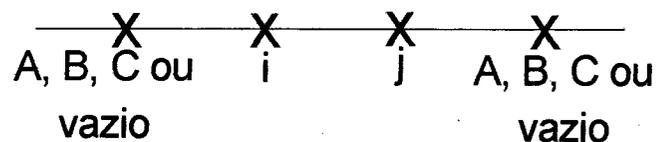
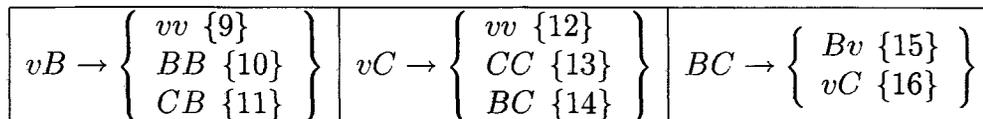
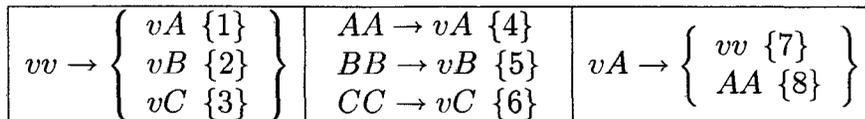


Figura 2.7: As reações vão ocorrer no par central  $i - j$  e devemos conhecer as distribuições vizinhas, isto é, se estes sítios vizinhos estão vazios ou se eles possuem algum elemento reativo.

possíveis transições para o par central, neste caso, são:



Por exemplo, a primeira transição nos informa que o par central  $vv$  mudou para o par  $vA$  após a chegada de um monômero  $A$  no sítio vazio da direita. Para a transição {4} é necessário que o sítio vizinho à esquerda do  $A$  esquerdo do par central deve estar vazio para que caia um monômero do tipo  $B$  ou do tipo  $C$ , para retirar este  $A$ .

Devemos observar que existem outras transições além destas mas que contribuem com a mesma quantidade para a variação de algum  $p_{ij}$ . Por exemplo, a taxa para a transição  $AA \rightarrow vA$  é a mesma que para  $AA \rightarrow Av$ , sendo que as transições, em si, são distintas porque os pares  $vA$  e  $Av$  são fisicamente distintos. Como outro exemplo, a transição {15} é equivalente à  $CB \rightarrow vB$  por questões de simetria; {15} pode ser escrita simplesmente como  $BC \rightarrow vB$ .

Desta forma, as equações que descrevem a evolução temporal das densidades de pares podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{AA}}{dt} &= 2taxa_8 - 2taxa_4, \\ \frac{dp_{BB}}{dt} &= 2taxa_{10} - 2taxa_5, \\ \frac{dp_{CC}}{dt} &= 2taxa_{13} - 2taxa_6, \\ \frac{dp_{vA}}{dt} &= taxa_1 + taxa_4 - taxa_7 - taxa_8, \\ \frac{dp_{vB}}{dt} &= taxa_2 + taxa_5 + taxa_{15} - taxa_9 - taxa_{10} - taxa_{11}, \\ \frac{dp_{vC}}{dt} &= taxa_3 + taxa_6 + taxa_{16} - taxa_{12} - taxa_{13} - taxa_{14}, \\ \frac{dp_{BC}}{dt} &= taxa_{11} + taxa_{14} - taxa_{15} - taxa_{16}, \end{aligned}$$

sendo que  $p_{vv}$  é obtida através do vínculo (2.33). O fator 2 não aparece nestas quatro últimas equações porque, como já mencionamos, o par  $i - j$  é fisicamente distinto do par  $j - i$ , embora estes ocorram com igual probabilidade. Aqui também usamos o parâmetro  $\beta$

definido anteriormente na aproximação de campo médio. O cálculo das taxas de transição é mostrado abaixo:

{1}  $vv \rightarrow vA$  :

Deve chegar um monômero  $A$  e devemos ter o par  $vv$  e a probabilidade para isto vale  $y_{AP_{vv}}$ . Como não deve haver nem  $B$  e nem  $C$  no sítio vizinho daquele que em que  $A$  cair, então este termo deve ser multiplicado pela probabilidade condicional de não existir  $B$  e  $C$ , sabendo-se que o sítio está vazio. Mas isto é justamente a probabilidade condicional de termos como vizinhos  $A$  ou outro sítio vazio e podemos escrever para a taxa

$$y_{AP_{vv}} [\wp(A/v) + \wp(v/v)].$$

Usando a relação (2.28) vem

$$taxa_1 = y_{AP_{vv}} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right). \quad (2.34)$$

e o cálculo das demais taxas segue o mesmo raciocínio.

{2}  $vv \rightarrow vB$  :

Esta taxa pode ser escrita como  $taxa_2 = y_{BP_{vv}} (p_{vB} + p_{vC} + p_{vv}) / p_v$ . Adicionando e subtraindo a quantidade  $\frac{p_{vA}}{p_v}$  do termo entre parênteses e utilizando a relação (2.32) podemos escrever isto como  $(1 - p_{vA}/p_v)$ , de modo que a taxa para esta transição fica

$$taxa_2 = y_{BP_{vv}} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right). \quad (2.35)$$

{3}  $vv \rightarrow vC$  :

Este caso é igual ao anterior só que agora deve chegar um  $C$  ao sítio vazio, ou seja,

$$taxa_3 = y_{CP_{vv}} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right). \quad (2.36)$$

{4}  $AA \rightarrow vA$  :

Deve chegar um  $B$  ou um  $C$  no sítio  $v$ , vizinho de  $A$ , que deve estar vazio e devemos considerar as possibilidades de  $i$  estar ou não ocupado por outro  $A$  (figura 2.8)<sup>1</sup>. Após algumas simplificações podemos escrever que

$$taxa_4 = (1 - y_A) p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{2p_v} \right). \quad (2.37)$$

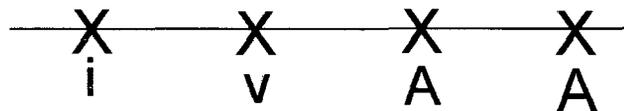


Figura 2.8: O par central  $AA$  e seus sítios vizinhos. A taxa de transição para esta reação vai depender da existência ou não de outro monômero  $A$  no sítio  $i$ .

{5}  $BB \rightarrow vB$  :

Podemos usar a figura 2.8 trocando  $A$  por  $B$ . Então deve chegar um monômero  $A$  no sítio que está vazio e devemos levar em conta as possibilidades de termos  $B$  ou  $C$  no sítio  $i$ , lembrando da probabilidade de escolha introduzida anteriormente na aproximação de campo médio.

$$taxa_5 = y_{APBB} \frac{p_{vB}}{p_B} \left[ \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vB}}{2p_v} + \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{\beta}{1 + \beta} \right]. \quad (2.38)$$

{6}  $CC \rightarrow vC$  :

Isto é semelhante ao caso anterior trocando  $B$  por  $C$  e as devidas probabilidades de reação.

$$taxa_6 = y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} \left[ \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vC}}{2p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{1}{1 + \beta} \right]. \quad (2.39)$$

{7}  $vA \rightarrow vv$  :

Aqui devemos considerar duas situações distintas, uma onde chega  $B$  ou  $C$  no sítio vazio da esquerda, e outra situação onde eles chegam no primeiro sítio à direita de  $A$  que deve estar vazio (sítio  $j$  da figura 2.9). Em todos os casos devemos analisar se existem outros monômeros  $A$  em torno de  $B$  ou de  $C$ . Então temos:

$$\begin{aligned} taxa_{7.1} &= (y_B + y_C) p_{vA} \left[ \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) + \frac{p_{vA}}{2p_v} \right], \\ taxa_{7.2} &= (y_B + y_C) p_{vA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left[ \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) + \frac{p_{vA}}{2p_v} \right], \\ taxa_7 &= (1 - y_A) p_{vA} \left(1 - \frac{p_{vA}}{2p_v}\right) \left(1 + \frac{p_{vA}}{p_A}\right). \end{aligned} \quad (2.40)$$

<sup>1</sup>Aqui o par central é o par  $AA$ .

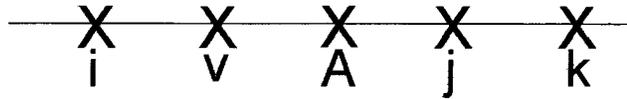


Figura 2.9: O par central  $vA$  deve mudar para  $vv$ , e a taxa para isto acontecer depende das distribuições de seus sítios vizinhos.

{8}  $vA \rightarrow AA$  :

$$taxa_8 = y_{AP_{vA}} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right). \quad (2.41)$$

{9}  $vB \rightarrow vv$  :

Aqui também há duas situações distintas. Numa delas  $A$  pode cair à esquerda de  $B$  e na outra ele cai à direita de  $B$ , de forma semelhante à figura 2.9 mas com  $B$  no lugar de  $A$  e considerando a existência de  $C$  a sua volta. A taxa total pode ser escrita como:

$$taxa_9 = y_{AP_{vB}} \left[ \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vB}}{2p_v} + \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{\beta}{1 + \beta} \right] \left( 1 + \frac{p_{vB}}{p_B} \right). \quad (2.42)$$

{10}  $vB \rightarrow BB$  :

$$taxa_{10} = y_{BP_{vB}} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right). \quad (2.43)$$

{11}  $vB \rightarrow CB$  :

$$taxa_{11} = y_{CP_{vB}} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right). \quad (2.44)$$

{12}  $vC \rightarrow vv$  :

Como no caso {9} existem duas possibilidades de deposição de  $A$  que pode ser à esquerda ou à direita de  $C$ . Estas duas possibilidades nos dão

$$taxa_{12} = y_{AP_{vC}} \left[ \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vC}}{2p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{1}{1 + \beta} \right] \left( 1 + \frac{p_{vC}}{p_C} \right). \quad (2.45)$$

{13}  $vC \rightarrow CC$  :

$$taxa_{13} = y_{CP_{vC}} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right). \quad (2.46)$$

{14}  $vC \rightarrow BC$  :

$$taxa_{14} = y_{BP_{vC}} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right). \quad (2.47)$$

{15}  $BC \rightarrow Bv$  :

$$taxa_{15} = y_A p_{BC} \frac{p_{vC}}{p_C} \left[ \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vC}}{2p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{1}{1 + \beta} \right]. \quad (2.48)$$

{16}  $BC \rightarrow vC$  :

$$taxa_{16} = y_A p_{BC} \frac{p_{vB}}{p_B} \left[ \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} + \frac{p_{vB}}{2p_v} + \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{\beta}{1 + \beta} \right]. \quad (2.49)$$

Com estas taxas podemos integrar numericamente as equações para as densidades e conhecer seus estados estacionários. Isto foi feito utilizando-se o método de Runge-Kutta [13] de quarta ordem. A figura 2.10 nos mostra a situação em que o sistema se comporta como o problema de dois monômeros que reagem entre si, já que  $\beta = 1$  e  $r = 1/2$ , para uma rede inicialmente vazia. Do ponto de vista de  $A$ , os monômeros  $B$  e  $C$  representam quimicamente o mesmo elemento. Podemos notar que a aproximação de pares descreve melhor o sistema

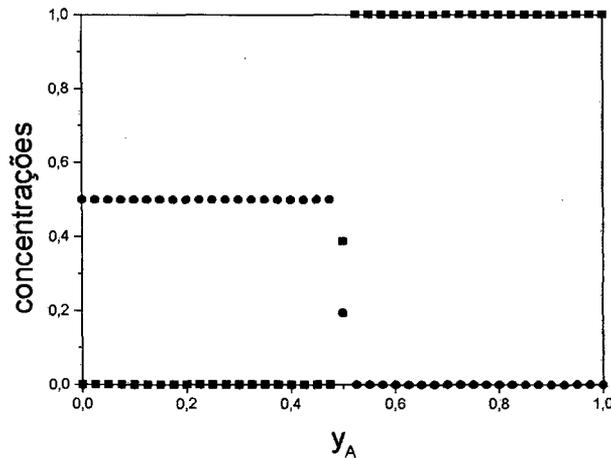


Figura 2.10: Concentrações estacionárias na aproximação de pares em função da taxa de deposição de  $A$  para o caso em que  $\beta = 1$  e  $r = 0,5$ . Quadrados representam a densidade de monômeros  $A$ , e círculos, a densidade de monômeros  $B$ , que neste caso é exatamente a mesma de  $C$ .

por causa das correlações espaciais existentes entre os sítios vizinhos mais próximos. Como nos mostra a figura 2.10, abaixo de  $y_A = 0,5$  obtemos uma superfície saturada de  $B$  e  $C$ , em iguais quantidades. Neste caso as densidades de  $B$  e de  $C$  são exatamente  $1/2$  e a densidade de sítios ocupados por  $A$  é nula. Da mesma forma que vimos na aproximação de

campo médio, os estados estacionários do sistema podem ser representados por uma fase saturada de  $A$ , uma saturada de  $B$  e de  $C$ , cujas proporções dependem dos parâmetros  $\beta$  e  $r$ , e um estado reativo exatamente em  $y_A = 0,5$ .

Uma comparação entre as previsões da aproximação de campo médio e de pares é mostrada na figura 2.11 onde representamos a concentração de monômeros  $A$  em função de sua taxa de deposição nos estados estacionários. Podemos observar que a previsão de

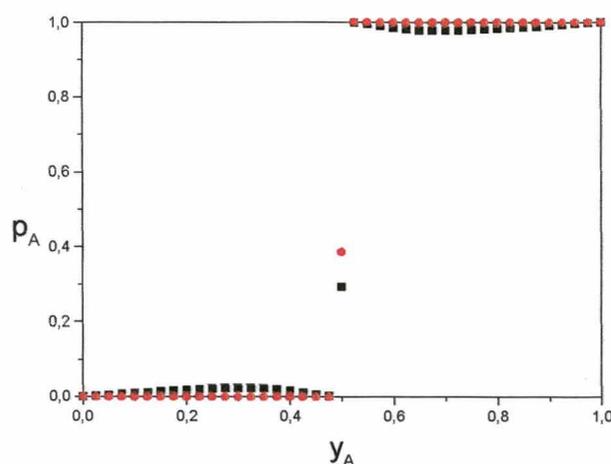


Figura 2.11: Comparação entre as previsões de campo médio (quadrados pretos) e de pares (círculos vermelhos) para as concentrações estacionárias de monômeros  $A$ .

pares (linha vermelha) difere ligeiramente daquela obtida por campo médio (linha preta); o pequeno desvio obtido em campo médio desaparece nesta aproximação. Na aproximação de pares certas configurações devem ser impostas de modo a descrever corretamente a formação dos dímeros. Também podemos ver como o sistema se comporta para a situação quando  $A$  e  $B$  praticamente não reagem, como na figura 2.12. Aqui não podemos colocar simplesmente  $\beta = 0$  em nossas equações porque isto significaria que  $A$  não reage com  $B$  de modo que o par  $AB$  poderia existir na rede. Isto seria contraditório com o modelo estudado que supõe desde o início que tal par é proibido. Desta forma a condição  $\beta = 0$  deve caracterizar um outro modelo e uma outra situação física<sup>1</sup>, por isto, devemos colocar a condição  $\beta \cong 0$ . Também podemos obter (neste caso apenas numericamente) um diagrama para os estados

<sup>1</sup>Isto é discutido no Apêndice B.

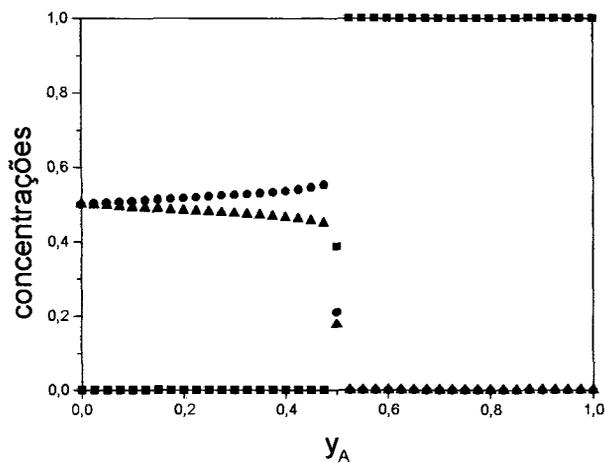


Figura 2.12: Diagrama dos estados estacionários para a situação em que  $A$  e  $B$  praticamente não reagem. Quadrados, círculos e triângulos representam, respectivamente, as densidades estacionárias de monômeros  $A$ , de  $B$  e de  $C$ . Aqui usamos  $r = 0,5$ , o que significa que  $B$  e  $C$  são escolhidos com a mesma probabilidade de adsorção. Usamos  $\beta = 0$ .

reativos, que se assemelha muito àquele previsto pela aproximação de campo médio (figura 2.6). Os resultados são muito semelhantes nas duas aproximações.

## Capítulo 3

# Monômeros na rede quadrada

### 3.1 Aproximação de campo médio

Consideremos agora a superfície como sendo uma rede quadrada onde cada sítio pode ser ocupado por um único elemento; novamente estaremos no regime onde a reação é controlada pela taxa de adsorção das espécies e cada elemento abandona a superfície somente através de alguma reação. Sejam novamente  $B$  e  $C$  dois monômeros que competem entre si para reagir com um terceiro monômero que chamaremos de  $A$  para formarem os dímeros  $AB$  ou  $AC$ . Ainda aqui consideramos que  $B$  e  $C$  não podem reagir entre si.

As reações que ocorrem continuam sendo as apresentadas abaixo:

$A + v \rightarrow A_{ads.}$	$B + v \rightarrow AB \uparrow + 2v$	$A + v \rightarrow AB \uparrow + 2v$
$B + v \rightarrow B_{ads.}$	$C + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$	$A + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$
$C + v \rightarrow C_{ads.}$		

Definimos ainda um parâmetro  $\beta$  para medir a probabilidade relativa de  $A$  reagir com  $B$  na presença de  $C$ ; entretanto agora existem mais possibilidades para essa reação. Por exemplo, uma situação em que  $A$  chega num sítio que está vazio e em torno deste existem três monômeros  $C$  e um monômero  $B$  é distinta daquela que possua dois monômeros  $B$  e dois monômeros do tipo  $C$ ; elas devem contribuir com fatores distintos para a probabilidade de ocorrência da reação entre  $A$  e  $B$ . Assim, a probabilidade de  $A$  reagir com  $B$  ( $C$ ) vai depender da quantidade de  $C$  ( $B$ ) existente em sua volta.

Seja uma superfície bidimensional onde o número de coordenação  $\hat{z}$  seja  $z$ , e que destes  $z$  sítios,  $N_B$  deles estejam ocupados por monômeros do tipo  $B$  e  $N_C$  ocupados por

$C$ . Definindo-se  $\pi_{AB}$  como sendo a probabilidade de  $A$  reagir com um monômero  $B$  na presença dos  $N_C$  monômeros  $C$ , podemos escrever que

$$N_B\pi_{AB} + N_C\pi_{AC} = 1, \quad (3.1)$$

pois  $A$  deve reagir ou com  $B$  ou com  $C$  dentre os  $N_B + N_C$  elementos a sua volta. Mas se perguntássemos qual a probabilidade de  $A$  reagir com qualquer um destes monômeros  $B$ , então esta probabilidade seria  $\Pi_{AB}$ , de modo que  $\Pi_{AB} = N_B\pi_{AB}$ , e é este termo que deve estar presente nas taxas de reações. Segue então que

$$\Pi_{AB} + \Pi_{AC} = 1. \quad (3.2)$$

Como em cada evento  $A$  deve escolher um  $B$  ou um  $C$ <sup>1</sup> definimos  $\beta$  tal que  $\beta = \frac{\pi_{AB}}{\pi_{AC}}$ , que juntamente com a equação (3.1) nos dá

$$\pi_{AB} = \frac{\beta}{N_C + \beta N_B} \quad e \quad \pi_{AC} = \frac{1}{N_C + \beta N_B}. \quad (3.3)$$

Podemos fazer uma analogia com o lançamento de dados para melhor compreender a diferença entre as relações (3.2) e (3.3). Num lançamento de dados podemos falar na probabilidade de obtermos um número par como também na probabilidade deste número ser 2. A probabilidade de se obter um número par é  $1/2$ , enquanto que a probabilidade deste número ser 2 é  $1/6$ . Da mesma forma podemos falar na probabilidade de  $A$  escolher qualquer  $B$  e na probabilidade de  $A$  escolher um dado  $B$ .

Vamos agora calcular as taxas envolvidas em cada uma das reações na rede quadrada.

(i)  $A + v \rightarrow A_{ads}$  :

A taxa com que isto ocorre é

$$y_A p_v (p_A + p_v)^4. \quad (3.4)$$

(ii)  $B + v \rightarrow B_{ads}$  :

A taxa é

$$y_B p_v (1 - p_A)^4. \quad (3.5)$$

(iii)  $C + v \rightarrow C_{ads}$  :

---

<sup>1</sup>Se  $A$  escolher um  $B$  não especificamos qual  $B$  será escolhido dentre aqueles presentes a sua volta; já na aproximação de pares é necessário dizer qual dos monômeros  $B$  será escolhido.

Este caso é igual ao anterior trocando-se  $B$  por  $C$ . A taxa para esse processo é:

$$y_C p_v (1 - p_A)^4. \quad (3.6)$$

(iv)  $B + v \rightarrow AB \uparrow + 2v$ :

Deve haver pelo menos um monômero  $A$  em torno do sítio vazio para a reação ocorrer. Então devemos analisar as possibilidades de termos um, dois, três ou quatro monômeros  $A$ . Obtemos então:

$$y_B p_v \left[ 4p_A (p_B + p_C + p_v)^3 + 6p_A^2 (p_B + p_C + p_v)^2 + 4p_A^3 (p_B + p_C + p_v) + p_A^4 \right].$$

Lembrando que  $(p_B + p_C + p_v) = (1 - p_A)$ , e adicionando e subtraindo o termo  $(1 - p_A)^4$  ao fator entre colchetes esta taxa poderá ser escrita como

$$y_B p_v \left[ 1 - (1 - p_A)^4 \right]. \quad (3.7)$$

(v)  $C + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$ :

As condições são as mesmas presentes na reação anterior, mas agora deve chegar um monômero  $C$ . A taxa para esta reação fica sendo

$$y_C p_v \left[ 1 - (1 - p_A)^4 \right]. \quad (3.8)$$

(vi)  $A + v \rightarrow AB \uparrow + 2v$ :

Deve haver pelo menos um  $B$  na vizinhança do sítio vazio e devemos levar em conta as várias possibilidades de se ter  $B$  e  $C$  em torno do sítio vazio onde  $A$  vai chegar, ou seja,

1B $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \\ 2C \\ 3C \end{array} \right\}$	2B $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \\ 2C \end{array} \right\}$	3B $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \end{array} \right\}$	4B
---	---	---	----

Assim, a primeira combinação indica que em torno de  $A$  existe um monômero  $B$  e nenhum monômero  $C$ ; a segunda diz que existe 1B e 1C e assim por diante. Desta forma:

1) havendo apenas um monômero B,

$$\text{taxa}_1 = 4y_A p_v p_B \left[ (p_A + p_v)^3 + 3p_C (p_A + p_v)^2 \frac{\beta}{1+\beta} + 3p_C^2 (p_A + p_v) \frac{\beta}{2+\beta} + p_C^3 \frac{\beta}{3+\beta} \right].$$

2) havendo dois monômeros B,

$$\text{taxa}_2 = 6y_A p_v p_B^2 \left[ (p_A + p_v)^2 + 2p_C (p_A + p_v) \frac{2\beta}{1+2\beta} + p_C^2 \frac{2\beta}{2+2\beta} \right].$$

3) havendo três monômeros B,

$$\text{taxa}_3 = 4y_A p_v p_B^3 \left[ (p_A + p_v) + p_C \frac{3\beta}{1+3\beta} \right].$$

4) havendo quatro monômeros B,

$$\text{taxa}_4 = y_A p_v p_B^4.$$

Após alguma álgebra podemos escrever a taxa total para esta reação como sendo

$$\begin{aligned} & y_A p_v (1 - p_C)^4 - y_A p_v (p_A + p_v)^4 + y_A p_v \beta \left[ 12p_B p_C (p_A + p_v)^2 + 6p_B^2 p_C^2 \right] \frac{1}{1 + \beta} + \\ & y_A p_v \beta \left[ 12p_B p_C^2 (p_A + p_v) \frac{1}{2 + \beta} + 24p_C p_B^2 (p_A + p_v) \frac{1}{1 + 2\beta} \right] + \\ & y_A p_v \beta \left[ 4p_B p_C^3 \frac{1}{3 + \beta} + 12p_B^3 p_C \frac{1}{1 + 3\beta} \right], \end{aligned} \quad (3.9)$$

(vii)  $A + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$  :

As possibilidades a serem consideradas são iguais às anteriores trocando-se  $B$  por  $C$  e as respectivas probabilidades de reação. Obtemos então:

1) havendo apenas um monômero C,

$$\text{taxa}_1 = 4y_A p_v p_C \left[ (p_A + p_v)^3 + 3p_B (p_A + p_v)^2 \frac{1}{1+\beta} + 3p_B^2 (p_A + p_v) \frac{1}{1+2\beta} + p_B^3 \frac{1}{1+3\beta} \right].$$

2) havendo dois monômeros C,

$$\text{taxa}_2 = 6y_A p_v p_C^2 \left[ (p_A + p_v)^2 + 2p_B (p_A + p_v) \frac{2}{2+\beta} + p_B^2 \frac{2}{2+2\beta} \right].$$

3) havendo três monômeros C,

$$\text{taxa}_3 = 4y_A p_v p_C^3 \left[ (p_A + p_v) + p_B \frac{3}{3+\beta} \right].$$

4) havendo quatro monômeros C,

$$\text{taxa}_4 = y_A p_v p_C^4.$$

A taxa para esta reação pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} & y_A p_v (1 - p_B)^4 - y_A p_v (p_A + p_v)^4 + y_A p_v \left[ 12p_B p_C (p_A + p_v)^2 + 6p_B^2 p_C^2 \right] \frac{1}{1 + \beta} + \\ & y_A p_v \left[ 24p_B p_C^2 (p_A + p_v) \frac{1}{2 + \beta} + 12p_C p_B^2 (p_A + p_v) \frac{1}{1 + 2\beta} \right] + \\ & y_A p_v \left[ 12p_B p_C^3 \frac{1}{3 + \beta} + 4p_B^3 p_C \frac{1}{1 + 3\beta} \right], \end{aligned} \quad (3.10)$$

As equações de movimento para as concentrações dos monômeros são dadas abaixo:

$$\frac{dp_A}{dt} = y_A p_v (p_A + p_v)^4 - (1 - y_A) p_v \left[ 1 - (1 - p_A)^4 \right], \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dp_B}{dt} &= y_B p_v (1 - p_A)^4 - y_A p_v (1 - p_C)^4 + y_A p_v (p_A + p_v)^4 - \\
& y_A p_v \beta \left\{ \left[ 12 p_B p_C (p_A + p_v)^2 + 6 p_B^2 p_C^2 \right] \frac{1}{1 + \beta} + 12 p_B p_C^2 (p_A + p_v) \frac{1}{2 + \beta} \right\} + \\
& y_A p_v \beta \left[ 24 p_C p_B^2 (p_A + p_v) \frac{1}{1 + 2\beta} + 4 p_B p_C^3 \frac{1}{3 + \beta} + 12 p_B^3 p_C \frac{1}{1 + 3\beta} \right], \quad (3.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dp_C}{dt} &= y_C p_v (1 - p_A)^4 - y_A p_v (1 - p_B)^4 + y_A p_v (p_A + p_v)^4 - \\
& y_A p_v \left\{ \left[ 12 p_B p_C (p_A + p_v)^2 + 6 p_B^2 p_C^2 \right] \frac{1}{1 + \beta} + 24 p_B p_C^2 (p_A + p_v) \frac{1}{2 + \beta} \right\} + \\
& y_A p_v \left[ 12 p_C p_B^2 (p_A + p_v) \frac{1}{1 + 2\beta} + 12 p_B p_C^3 \frac{1}{3 + \beta} + 4 p_B^3 p_C \frac{1}{1 + 3\beta} \right], \quad (3.13)
\end{aligned}$$

sujeitas ao vínculo  $p_A + p_B + p_C = 1 - p_v$ .

Podemos estudar a estabilidade do sistema de equações acima da mesma forma como feito para o caso unidimensional. Somando-se as expressões (3.12) e (3.13) e agrupando os termos semelhantes podemos escrever

$$\begin{aligned}
\frac{d(p_B + p_C)}{dt} &= p_v \left\{ (1 - y_A) (1 - p_A)^4 - y_A \left[ (1 - p_C)^4 + (1 - p_B)^4 \right] \right\} + \\
& p_v \left\{ 2 y_A (1 - p_B - p_C)^4 - 2 y_A p_B p_C \left[ 2 p_B^2 + 3 p_B (p_C - 2) \right] \right\} - \\
& 4 y_A p_B p_C p_v (p_C^2 - 3 p_C + 3). \quad (3.14)
\end{aligned}$$

Da mesma forma, subtraindo (3.13) de (3.12) obtemos

$$\frac{d(p_B - p_C)}{dt} = p_v \left\{ (2r - 1) (1 - y_A) (1 - p_A)^4 - y_A \left[ (1 - p_C)^4 - (1 - p_B)^4 \right] - y_A \Psi \right\}, \quad (3.15)$$

onde

$$\begin{aligned}
\Psi &= 12 p_B p_C (p_A + p_v)^2 \left( \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right) + 12 p_B p_C^2 (p_A + p_v) \left( \frac{\beta - 2}{\beta + 2} \right) + 4 p_B p_C^3 \left( \frac{\beta - 3}{\beta + 3} \right) + \\
& 6 p_B^2 p_C^2 \left( \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right) + 12 p_B^2 p_C (p_A + p_v) \left( \frac{2\beta - 1}{2\beta + 1} \right) + 4 p_B^3 p_C \left( \frac{3\beta - 1}{3\beta + 1} \right),
\end{aligned}$$

com  $y_B = r(1 - y_A)$  e  $r \in [0, 1]$ . Podemos introduzir as mesmas variáveis independentes do problema em uma dimensão:  $\Delta = p_B + p_C$  e  $\delta = p_B - p_C$ . Nessas novas variáveis as equações de movimento tornam-se:

$$\frac{dp_A}{dt} = y_A p_v (1 - \Delta)^4 - (1 - y_A) p_v \left[ 1 - (1 - p_A)^4 \right], \quad (3.16)$$

$$\frac{d\Delta}{dt} = p_v \left[ (1 - y_A) (1 - p_A)^4 + y_A (\Delta^4 - 4\Delta^3 + 6\Delta^2 - 4\Delta) \right], \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\delta}{dt} = & p_v (2r - 1) (1 - y_A) (1 - p_A)^4 + \\ & p_v \left\{ y_A \frac{\delta}{2} \left[ \Delta^3 - 6\Delta^2 + \Delta (\delta^2 + 12) - 2 (\delta^2 + 4) \right] - y_A \psi \right\}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde

$$\begin{aligned} \psi = & \frac{3}{8} (\Delta^2 - \delta^2) (9\Delta^2 - 16\Delta - \delta^2 + 8) \left( \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right) + \frac{3}{2} (1 - \Delta) (\Delta + \delta) (\Delta - \delta)^2 \left( \frac{\beta - 2}{\beta + 2} \right) + \\ & \frac{1}{4} (\Delta + \delta) (\Delta - \delta)^3 \left( \frac{\beta - 3}{\beta + 3} \right) + \frac{3}{2} (1 - \Delta) (\Delta - \delta) (\Delta + \delta)^2 \left( \frac{2\beta - 1}{2\beta + 1} \right) + \\ & \frac{1}{4} (\Delta - \delta) (\Delta + \delta)^3 \left( \frac{3\beta - 1}{3\beta + 1} \right). \end{aligned}$$

Utilizamos agora estas três últimas expressões para estudar a estabilidade do sistema em torno de seus estados estacionários. Somando-se e subtraindo-se as equações (3.16) e (3.17) obtemos

$$\frac{d(p_A + \Delta)}{dt} = p_v \left[ 2y_A (1 - \Delta)^4 + 2(1 - y_A) (1 - p_A)^4 - 1 \right], \quad (3.19)$$

e

$$\frac{d(p_A - \Delta)}{dt} = p_v (2y_A - 1). \quad (3.20)$$

Destas duas últimas equações podemos tirar  $p_v = 0$ , fornecendo-nos estado(s) com a superfície completamente coberta. Como em uma dimensão, tal saturação pode ser somente de  $A$  ou de  $B$  e  $C$ , cujas proporções dependem de  $\beta$  e de  $r$ . Para a fase saturada de  $A$  obtemos  $p_A^* = 1; \Delta^* = \delta^* = 0$ , e para o envenenamento por  $B$  e  $C$   $\Delta^* = 1, p_A^* = 0$  e  $\delta^* = \delta^*(\beta, r)$ . Também podemos fazer  $p_v \neq 0$ , que nos leva às equações

$$2y_A - 1 = 0, \quad (3.21)$$

$$2y_A (1 - \Delta)^4 + 2(1 - y_A) (1 - p_A)^4 - 1 = 0, \quad (3.22)$$

$$(2r - 1) (1 - y_A) (1 - p_A)^4 + y_A \frac{\delta}{2} \left[ \Delta^3 - 6\Delta^2 + \Delta (\delta^2 + 12) - 2 (\delta^2 + 4) \right] - y_A \psi = 0. \quad (3.23)$$

Deste modo a equação (3.21) nos fornece o estado reativo exatamente em  $y_A = 0,5$  como encontrado em uma dimensão. Assim, a equação (3.20) é identicamente nula para todos os instantes de tempo, desde a situação inicial até quando o sistema atinge o seu estado

estacionário. A quantidade  $\gamma = p_A - \Delta$  permanece sempre constante e é dada pelas condições iniciais. Logo, no estado estacionário reativo podemos escrever que  $p_A^* - \Delta^* = \gamma^* = p_A(0) - \Delta(0)$ . Substituindo o valor de  $p_A^*$ , dado por esta última expressão, juntamente com o valor de  $y_A$  na equação (3.22) obtemos a seguinte equação polinomial para a quantidade  $\eta = (1 - \Delta^*)$ :

$$2\eta^4 - 4\eta^3\gamma^* + 6\eta^2\gamma^{*2} - 4\eta\gamma^{*3} + \gamma^{*4} - 1 = 0,$$

que possui como solução física<sup>1</sup>

$$\eta^* = \frac{1}{2}\gamma^* + \frac{1}{2}\sqrt{-3\gamma^{*2} + 2\sqrt{2\gamma^{*4} + 2}},$$

de onde tiramos o valor de  $\Delta$  no estado reativo como sendo

$$\Delta^* = 1 - \frac{1}{2}\gamma^* - \frac{1}{2}\sqrt{-3\gamma^{*2} + 2\sqrt{2\gamma^{*4} + 2}}, \quad (3.24)$$

e a densidade de sítios ocupados pela espécie  $A$  como

$$p_A^* = 1 + \frac{1}{2}\gamma^* - \frac{1}{2}\sqrt{-3\gamma^{*2} + 2\sqrt{2\gamma^{*4} + 2}}. \quad (3.25)$$

Observemos que para uma situação inicial onde  $\gamma^* = 0$  tais valores são:  $\Delta^* = 0,159103$  e  $p_A^* = 0,681792$ , em completo acordo com os valores obtidos numericamente, através da integração das equações de movimento.

Como em uma dimensão, também podemos traçar um “diagrama de fases” para o estado reativo, a partir do qual obtemos a igualdade das concentrações de  $B$  e de  $C$  em termos dos parâmetros  $\beta$  e  $r$  para o estado reativo, em  $y_A = 1/2$ . Isto pode ser feito quando resolvemos a equação (3.23) para  $r = r(\beta)$ . Isto nos dá

$$r(\beta, \gamma) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\psi(\delta = 0, \Delta^*)}{(1 - p_A^*)^4}, \quad (3.26)$$

onde  $\Delta^*$  e  $p_A^*$  são dados pelas equações (3.24) e (3.25), respectivamente. Para o caso  $\gamma^* = 0$ , esta expressão se reduz a

$$\begin{aligned} r(\beta) = & 0,5 + 0,05394 \left( \frac{\beta - 1}{\beta + 1} \right) + 0,00508 \left( \frac{\beta - 2}{\beta + 2} + \frac{2\beta - 1}{2\beta + 1} \right) + \\ & 1,60197 \times 10^{-4} \left( \frac{\beta - 3}{\beta + 3} + \frac{3\beta - 1}{3\beta + 1} \right), \end{aligned} \quad (3.27)$$

<sup>1</sup>A outra solução correspondente ao sinal negativo da raiz nos daria  $\Delta > 1$ ; as outras duas soluções são complexas.

nos permitindo apresentar o “diagrama de fases” mostrado na figura 3.1, onde acima da linha a fase reativa apresenta maior concentração de  $B$ ; abaixo dela a concentração de  $C$  é maior que de  $B$  e exatamente sobre a linha temos iguais densidades de  $B$  e de  $C$ . Da

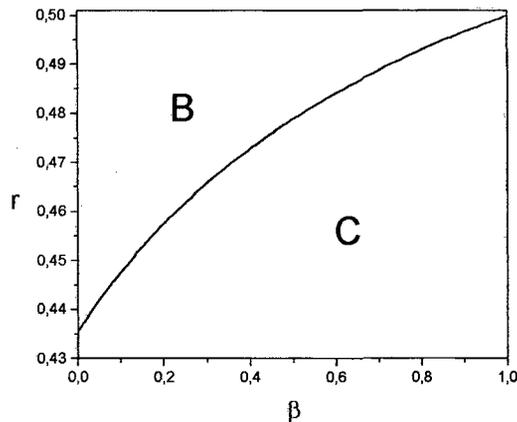


Figura 3.1: Diagrama de “fases” para os estados estacionários reativos em  $y_A = 0,5$  na aproximação de campo médio para rede bidimensional quadrada. Sobre a linha contínua a concentração de  $B$  se iguala à de  $C$ .

mesma forma que em uma dimensão, os estados estacionários são representados ou por uma fase saturada de  $A$ , ou saturada de  $B$  e  $C$ , ou por um único estado reativo para  $y_A = 0,5$ . Conhecidos estes estados estacionários, podemos estudar a estabilidade do sistema linearizando as equações (3.16)-(3.18). Assim, a matriz jacobiana da transformação para a fase saturada de  $A$  apresenta como autovalores  $\lambda = 0$ , com multiplicidade 2, e  $\lambda = 1 - 2y_A$ , onde  $y_A > \frac{1}{2}$  para que este estado seja estável. Para a fase saturada de  $B$  e  $C$ , a matriz jacobiana apresenta os autovalores  $\lambda = 0$  e  $\lambda = -1 + 2y_A$ , nos dando a estabilidade quando  $y_A < \frac{1}{2}$ . Observemos que estas condições de estabilidade, como em uma dimensão, independem dos parâmetros  $\beta$  e  $r$ . O estado reativo sempre apresenta os mesmos valores de  $p_A^*$  e  $p_v^{*1}$ , pois estas grandezas são independentes dos parâmetros  $\beta$  e  $r$ . Tais resultados foram confirmados numericamente como podemos ver pelas figuras que seguem. A figura 3.2 foi obtida para as seguintes condições iniciais:  $p_A = 0$  e  $p_B = p_C = 0,25$ , de modo que as relações (3.24) e (3.25) nos fornecem para o estado reativo  $\Delta^* = 0,514222$  e  $p_A^* = 0,014222$

<sup>1</sup>Desde que sejam mantidas as mesmas condições iniciais, ou seja,  $2p_A(0) + p_v(0) - 1 = \gamma$ .

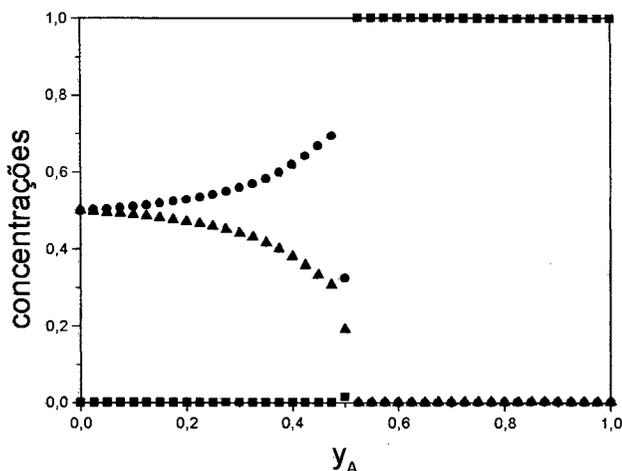


Figura 3.2: Comportamento do sistema para uma condição inicial em que  $p_A = 0$  e  $p_B = p_C = 0,25$ . Aqui os parâmetros  $\beta$  e  $r$  valem, respectivamente, 0,25 e 0,5. As densidades estacionárias de monômeros  $A$  são representados pelos quadrados enquanto que os círculos e os triângulos representam as densidades de  $B$  e de  $C$  na rede.

(sendo  $p_B^* = 0,32410$  e  $p_C^* = 0,19012$ ), de onde tiramos que  $p_v^* = 0,47155$ . Podemos ver ainda que a fase reativa apresenta maior concentração de  $B$  do que de  $C$  porque, sendo  $\beta = 0,25$ , então  $A$  deve reagir com  $C$  com uma probabilidade 4 vezes maior do que com  $B$ , restando, assim, uma maior quantidade de  $B$  na rede.

Mantendo-se essas mesmas condições iniciais mas alterando-se os valores de  $\beta$  e de  $r$  o sistema terá um comportamento diferente na região de saturação de monômeros  $B$  e  $C$ . Isto é mostrado na figura 3.3. De acordo com esta figura o comportamento do sistema apenas é modificado na região de saturação de  $B$  e  $C$ ; onde estas espécies possuem densidades estacionárias que dependem dos parâmetros  $\beta$  e  $r$ . Já a fase reativa apresenta os mesmos valores para as densidades, já que os resultados (3.24) e (3.25) independem destes parâmetros.

## 3.2 Aproximação de pares

Da mesma forma que em uma dimensão os únicos pares possíveis (pares independentes) são  $AA$ ,  $BB$ ,  $CC$ ,  $vA$ ,  $vB$ ,  $vC$ ,  $BC$  e  $vv$  com as seguintes transições:

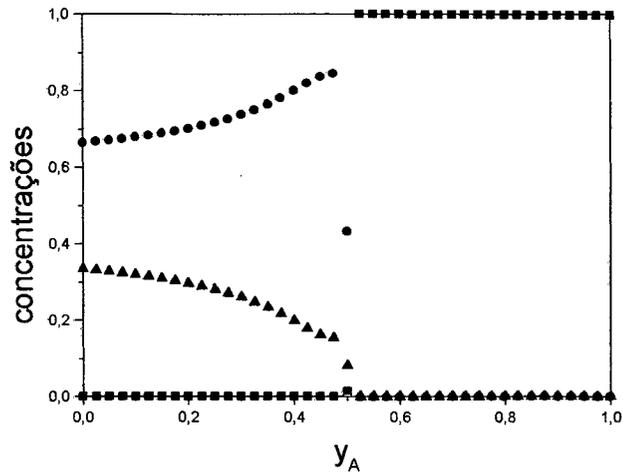
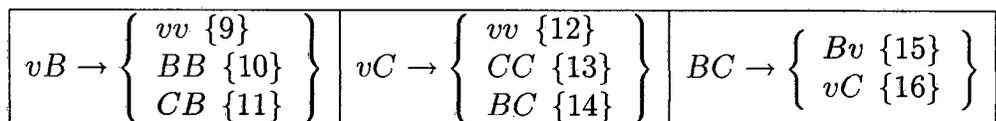
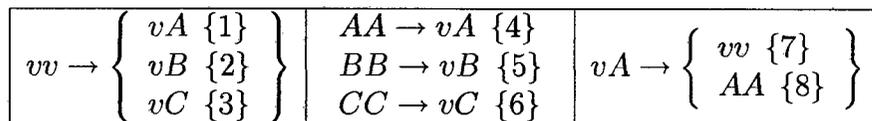


Figura 3.3: As condições iniciais são as mesmas que na figura 3.2, isto é,  $p_A = 0$  e  $p_B = p_C = 0,25$ , porém os valores de  $\beta$  e de  $r$  foram ambos modificados para 0,83.



As equações de movimento para as densidades são:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{AA}}{dt} &= 2taxa_8 - 2taxa_4, \\ \frac{dp_{BB}}{dt} &= 2taxa_{10} - 2taxa_5, \\ \frac{dp_{CC}}{dt} &= 2taxa_{13} - 2taxa_6, \\ \frac{dp_{vA}}{dt} &= taxa_1 + taxa_4 - taxa_7 - taxa_8, \\ \frac{dp_{vB}}{dt} &= taxa_2 + taxa_5 + taxa_{15} - taxa_9 - taxa_{10} - taxa_{11}, \\ \frac{dp_{vC}}{dt} &= taxa_3 + taxa_6 + taxa_{16} - taxa_{12} - taxa_{13} - taxa_{14}, \\ \frac{dp_{BC}}{dt} &= taxa_{11} + taxa_{14} - taxa_{15} - taxa_{16}. \end{aligned}$$

Agora devemos calcular as novas taxas lembrando que

$$\beta = \frac{\pi_{AB}}{\pi_{AC}},$$

e

$$N_B \pi_{AB} + N_C \pi_{AC} = 1,$$

onde  $N_B$  e  $N_C$  são as quantidades de  $B$  e de  $C$  existentes em torno de algum monômero  $A$ . A figura 3.4 nos ajuda a compreender o cálculo de algumas das taxas envolvidas na determinação das equações de movimento.



Figura 3.4: As transições podem ocorrer envolvendo o par central  $x - y$  e seus vizinhos mais próximos.

{1}  $vv \rightarrow vA$ :

Os sítios vizinhos do sítio vazio a esquerda podem conter qualquer espécie enquanto que os sítios vizinhos do sítio à direita devem possuir  $A$  ou devem estar vazios. Então:

$$taxa_1 = y_A p_{vv} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (3.28)$$

{2}  $vv \rightarrow vB$ :

Agora os sítios vizinhos daquele onde  $B$  está chegando não podem conter  $A$ , logo

$$taxa_2 = y_B p_{vv} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (3.29)$$

{3}  $vv \rightarrow vC$ :

Este caso é igual ao anterior só que agora deve chegar um  $C$ :

$$taxa_3 = y_C p_{vv} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (3.30)$$

{4}  $AA \rightarrow vA$ :

A figura 3.5 nos ajuda a compreender o que se passa considerando-se  $A$  no lugar de  $\tau$ . Sabemos que pelo menos um dos vizinhos do  $A$  esquerdo do par central (sítios  $i$ ,  $j$  ou  $k$ ) deve estar vazio e nenhum dos vizinhos do outro monômero  $A$  deve conter  $B$  ou  $C$ . Para que este  $A$  (o da esquerda) reaja, deve chegar um  $B$  ou um  $C$  em  $i$ ,  $j$  ou  $k$  que deve estar

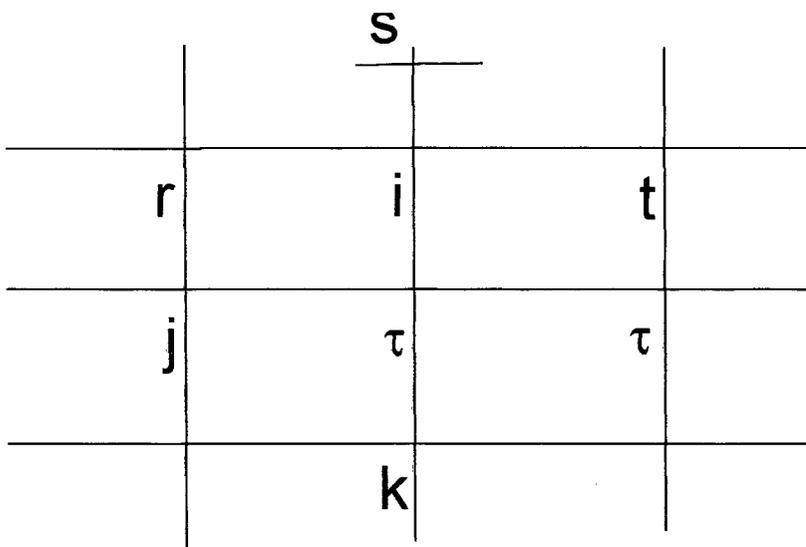


Figura 3.5:  $\tau - \tau$  é o par central e os demais sítios são todos os vizinhos envolvidos no cálculo das taxas de cada transição.

vazio, e devemos levar em conta todas as possíveis configurações da vizinhança deste sítio no que se referem à quantidade do elemento  $A$  (nenhum  $A$ , um  $A$ , dois ou três monômeros  $A$ ). Observemos a seguinte situação que pode ocorrer: chega um  $B$  (ou um  $C$ ) no sítio  $i$  que inicialmente está vazio. Para a primeira situação, que corresponde à ausência de  $A$  nós temos o termo  $\left(\frac{p_{vv} + p_{vB} + p_{vC}}{p_v}\right)^3$ , que nos diz que os sítios  $r$ ,  $s$  e  $t$  não possuem  $A$ ; isto significa então que existe a possibilidade de  $t$  possuir um  $B$  o que teoricamente é proibido, porque estaríamos admitindo um par  $AB$  que deve imediatamente sair da rede e isto não poderia acontecer. O termo escrito acima somente é válido para o caso de termos  $B$  ou  $C$  caindo em  $j$ , o que nos permite concluir que os sítios  $i$ ,  $j$  e  $k$  não são todos equivalentes; não podemos fazer a análise para um deles e considerá-la igual para os demais. Aqui, apenas os sítios  $i$  e  $k$  são equivalentes (simétricos) e o que vale para um deles deve valer para o outro. Devemos tratar o sítio  $j$  separadamente.

(4.i)  $B$  ou  $C$  caindo em  $i$  ou  $k$  :

Podemos escrever

$$\text{taxa}_{4i} = 2(y_B + y_C) p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \frac{p_{vA}}{p_A} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^2 + \left[ \frac{p_{AA}}{2p_A} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^2 + \frac{p_{vA}^2}{p_v p_A} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) \right] \right\} + 2(y_B + y_C) p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \left[ \frac{p_{vA}^3}{3p_A p_v^2} + \frac{2p_{AA} p_{vA}}{3p_v p_A} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) \right] + \frac{p_{AA} p_{vA}^2}{4p_A p_v^2} \right\}.$$

Devemos tratar o sítio  $j$  separadamente.

(4.i)  $B$  ou  $C$  caindo em  $i$  ou  $k$  :

Podemos escrever

$$\text{taxa}_{4i} = 2(y_B + y_C) p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \frac{p_{vA}}{p_A} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^2 + \left[ \frac{p_{AA}}{2p_A} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^2 + \frac{p_{vA}^2}{p_v p_A} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) \right] \right\} + 2(y_B + y_C) p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \left[ \frac{p_{vA}^3}{3p_A p_v^2} + \frac{2p_{AA} p_{vA}}{3p_v p_A} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) \right] + \frac{p_{AA} p_{vA}^2}{4p_A p_v^2} \right\}.$$

(4.ii)  $B$  ou  $C$  caindo em  $j$  :

Aqui vale

$$\text{taxa}_{4ii} = (y_B + y_C) p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^3 + \frac{3p_{vA}}{2p_v} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^2 + \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) + \frac{p_{vA}^3}{4p_v^3} \right\},$$

o que nos permite escrever para a taxa<sub>4</sub>:

$$\begin{aligned} \text{taxa}_4 = & (1 - y_A) p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left[ 1 + \frac{p_{AA}}{p_A} \left(1 - \frac{2p_{vA}}{3p_v} + \frac{1p_{vA}^2}{6p_v^2}\right) + \frac{p_{vA}}{p_v} \left(-\frac{3}{2} + \frac{p_{vA}}{p_v} - \frac{1p_{vA}^2}{4p_v^2}\right) \right] + \\ & (1 - y_A) p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \frac{p_{vA}}{p_A} \left(2 - 2\frac{p_{vA}}{p_v} + \frac{2p_{vA}^2}{3p_v^2}\right). \end{aligned} \quad (3.31)$$

{5}  $BB \rightarrow vB$  :

A figura 3.5 ainda é útil se trocarmos  $\tau$  por  $B$ , só que agora é o monômero  $A$  que deve chegar, e devemos olhar para as seguintes situações que podem ocorrer na vizinhança do sítio no qual chega o monômero  $A$  :

0B0C	1B $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \\ 2C \end{array} \right\}$	2B $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \end{array} \right\}$	3B0C 1C0B 2C0B 3C0B
------	---	---	------------------------------

onde o primeiro termo se refere à possibilidade de  $r$ ,  $s$  e  $t$  não terem nem  $B$  e nem  $C$ ; o segundo à possibilidade deles terem 1B e 0C, e assim por diante. Da mesma forma que na transição {4} não podemos tratar os sítios  $i$ ,  $j$  e  $k$  igualmente porque apenas  $i$  e  $k$  são simétricos. Em breve isto se tornará mais claro.

(5.1)  $A$  chegando em  $i$  ou  $k$  :

A análise feita para um deles deve valer para o outro já que eles são simétricos em relação ao par central  $BB$ . Então devemos ter um fator 2 na taxa:  $2y_A p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B}$ .

(i) 0B0C :

Poderíamos pensar que a probabilidade disto acontecer é igual a  $\left(\frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v}\right)^3$ , mas isto é incorreto, porque a existência de um  $B$  impõe a condição de que não deve haver um  $A$  no sítio  $t$ ; este sítio deve, obrigatoriamente, estar vazio. A probabilidade correta é

$$\text{taxa}_{5.1i} = \frac{p_{vB}}{p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2.$$

(ii) 1B0C :

Aqui também poderíamos escrever que a probabilidade disto ocorrer é  $\frac{3p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2$ , onde o fator 3 significa que há três possibilidades distintas de colocarmos um  $B$  em três sítios, o que também estaria incorreto porque um destes fatores diz que  $B$  poderia estar no sítio  $s$  da figura 3.5, e como consequência,  $t$  poderia estar vazio ou estar ocupado por um monômero  $A$  e, então, haveria um par  $AB$  existindo na rede o que é estritamente proibido. Além disto, a existência deste  $A$  poderia nos levar à formação de um par  $Bv$  ao invés de  $vB$ , que é o desejado. Portanto, aqui existem duas possibilidades: uma em que  $B$  está em  $t$  e outra em que  $B$  não está em  $t$ , obrigando este sítio a estar vazio. Estas duas possibilidades são, respectivamente,

$$\frac{p_{BB}}{2p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 \text{ e } \frac{p_{vB}^2}{p_v p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right),$$

o que nos permite escrever para esta taxa

$$\text{taxa}_{5.1ii} = \frac{p_{BB}}{2p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \frac{p_{vB}^2}{p_v p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right).$$

(iii) 1B1C :

$$\text{taxa}_{5.1iii} = \frac{2\beta}{1+2\beta} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \left( \frac{p_{BB} p_{vC}}{p_B p_v} + \frac{p_{BC} p_{vB}}{p_B p_v} \right) + \frac{2\beta}{1+2\beta} \frac{p_{vB} p_{vB} p_{vC}}{p_B p_v p_v}.$$

(iv) 1B2C :

$$\text{taxa}_{5.1iv} = \frac{\beta}{1+\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{BB} p_{vC}}{2p_B p_v} + \frac{p_{vB} p_{BC}}{p_v p_B} \right).$$

(v) 2B0C :

$$\text{taxa}_{5.1v} = \frac{p_{vB}^2 p_{vB}}{3p_v^2 p_B} + \frac{2p_{BB} p_{vB}}{3p_B p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right).$$

(vi) 2B1C :

$$\text{taxa}_{5.1vi} = \frac{\beta}{1+3\beta} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vB} p_{BC}}{p_v p_B} + 2 \frac{p_{BB} p_{vC}}{p_B p_v} \right).$$

(vii) 3B0C :

$$\text{taxa}_{5.1vii} = \frac{p_{vB}^2 p_{BB}}{4p_v^2 p_B}.$$

(viii) 1C0B :

$$\text{taxa}_{5.1viii} = \frac{\beta}{1+\beta} \frac{p_{BC}}{p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + 2 \frac{\beta}{1+\beta} \frac{p_{vB} p_{vC}}{p_B p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right).$$

(ix) 2C0B :

$$\text{taxa}_{5.1ix} = \frac{\beta}{2+\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left[ \frac{p_{vB} p_{vC}}{p_B p_v} + 2 \frac{p_{BC}}{p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \right].$$

(x) 3C0B :

$$\text{taxa}_{5.1x} = \frac{\beta}{3+\beta} \frac{p_{vC}^2 p_{BC}}{p_v^2 p_B}.$$

Logo,  $\text{taxa}_{5.1} = 2y_{APBB} \frac{p_{vB}}{p_B} f_{51}$ , onde  $f_{51} = \sum_{l=i}^x \text{taxa}_{5.1l}$ .

(5.2) A chegando em  $j$  :

Devemos ter um fator do tipo  $y_{APBB} \frac{p_{vB}}{p_B}$  e devemos analisar todas as possibilidades para as configurações da vizinhança deste sítio vazio. Aqui não há o problema de se cometer o erro que poderia ter sido cometido antes.

(i) 0B0C :

$$\text{taxa}_{5.2i} = \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^3.$$

(ii) 1B {0C, 1C, 2C} :

$$\text{taxa}_{5.2ii} = \frac{3p_{vB}}{p_v} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \frac{2\beta}{1+2\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{\beta}{2+2\beta} \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \right].$$

(iii) 2B {0C, 1C} :

$$\text{taxa}_{5.2iii} = \frac{3p_{vB}^2}{p_v^2} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{\beta}{1+3\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \right].$$

(iv) 3B0C :

$$\text{taxa}_{5.2vi} = \frac{p_{vB}^3}{4p_v^3}.$$

(v) 1C0B :

$$\text{taxa}_{5.2v} = \frac{3\beta}{1+\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2.$$

(vi) 2C0B :

$$\text{taxa}_{5.2vi} = \frac{3\beta}{2+\beta} \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right).$$

(vii) 3B0C :

$$\text{taxa}_{5.2vii} = \frac{\beta}{3+\beta} \frac{p_{vC}^3}{p_v^3}.$$

Assim,  $\text{taxa}_{5.2} = y_{APBB} \frac{p_{vB}}{p_B} f_{52}$ , onde  $f_{52} = \sum_{l=i}^{vii} \text{taxa}_{5.2l}$ .

Portanto,

$$\text{taxa}_5 = y_{APBB} \frac{p_{vB}}{p_B} (2f_{51} + f_{52}). \quad (3.32)$$

{6} CC → vC :

A figura 3.5 ainda é útil trocando-se  $\tau$  por  $C$  e devemos olhar todas as possíveis configurações das vizinhanças, semelhantemente ao caso anterior.

(6.1) A caindo em  $i$  ou  $k$  :

Como estes sítios são simétricos, então temos um fator do tipo  $2y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C}$ .

(i) 0B0C :

$$\text{taxa}_{6.1i} = \frac{p_{vC}}{p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2.$$

(ii) 1B0C :

$$\text{taxa}_{6.1ii} = \frac{1}{1+\beta} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) \left[ \frac{p_{BC}}{p_C} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) + 2 \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_C} \right].$$

(iii) 1B1C :

$$\text{taxa}_{6.1iii} = \frac{2}{2+\beta} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) \left( \frac{p_{BC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} + \frac{p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vB}}{p_v} \right) + \frac{2}{2+\beta} \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v}.$$

(iv) 1B2C :

$$\text{taxa}_{6.1iv} = \frac{1}{3+\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{BC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} + 2 \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{CC}}{p_C} \right).$$

(v) 2B0C :

$$\text{taxa}_{6.1v} = \frac{1}{1+2\beta} \left[ \frac{p_{vC}}{p_C} \frac{p_{vB}^2}{p_v^2} + 2 \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) \frac{p_{BC}}{p_C} \frac{p_{vB}}{p_v} \right].$$

(vi) 2B1C :

$$\text{taxa}_{6.1vi} = \frac{1}{2+2\beta} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{CC}}{p_C} + 2 \frac{p_{BC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} \right).$$

(vii) 3B0C :

$$\text{taxa}_{6.1vii} = \frac{1}{1+3\beta} \frac{p_{BC}}{p_C} \frac{p_{vB}^2}{p_v^2}.$$

(viii) 1C0B :

$$\text{taxa}_{6.1viii} = \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) \left[ \frac{p_{vC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} + \frac{p_{CC}}{2p_C} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) \right].$$

(ix) 2C0B :

$$\text{taxa}_{6.1ix} = \frac{p_{vC}}{p_v} \left[ \frac{p_{vC}}{3p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} + \frac{2p_{CC}}{3p_C} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) \right].$$

(x) 3C0B :

$$\text{taxa}_{6.1x} = \frac{p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vC}^2}{4p_v^2}.$$

Logo,  $\text{taxa}_{6.1} = 2y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} f_{61}$ , onde  $f_{61} = \sum_{l=i}^x \text{taxa}_{6.1l}$ .

(6.2) A caindo em  $j$  :

Devemos ter um fator do tipo  $y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C}$ . Assim, teremos:

(i) 0B0C :

$$\text{taxa}_{6.2i} = \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right)^3.$$

(ii) 1B {0C, 1C, 2C} :

$$\text{taxa}_{6.2ii} = \frac{3p_{vB}}{p_v} \left[ \frac{1}{1+\beta} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \frac{2}{2+\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{1}{3+\beta} \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \right].$$

(iii) 2B {0C, 1C} :

$$\text{taxa}_{6.2iii} = \frac{3p_{vB}^2}{p_v^2} \left[ \frac{1}{1+2\beta} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{1}{2+2\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \right].$$

(iv) 3B0C :

$$\text{taxa}_{6.2iv} = \frac{1}{1+3\beta} \frac{p_{vB}^3}{p_v^3}.$$

(v) 1C0B :

$$\text{taxa}_{6.2v} = \frac{3p_{vC}}{2p_v} \left( \frac{p_{vv}+p_{vA}}{p_v} \right)^2.$$

(vi) 2C0B :

$$\text{taxa}_{6.2vi} = \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right).$$

(vii) 3C0B :

$$\text{taxa}_{6.2vii} = \frac{p_{vC}^3}{4p_v^3},$$

de modo que  $\text{taxa}_{6.2} = y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} f_{62}$ , onde  $f_{62} = \sum_{i=1}^{vii} \text{taxa}_{6.2i}$ .

Assim, a taxa total para esta reação pode ser escrita na forma

$$\text{taxa}_6 = y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} (2f_{61} + f_{62}). \quad (3.33)$$

{7} vA → vv :

(7.1) B ou C caindo no sítio que está vazio:

$$\text{taxa}_{7.1} = (y_B + y_C) p_{vA} \left[ \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^3 + \frac{3p_{vA}}{2p_v} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^2 + \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) + \frac{p_{vA}^3}{4p_v^3} \right].$$

(7.2) B ou C caindo num sítio vizinho de A:

Neste caso, devido ao fato de A possuir um sítio vazio à sua esquerda podemos tratar os demais sítios igualmente. Então a análise feita para um deles deve valer para os demais e devemos ter um fator de 3 nesta taxa porque existem três possibilidades de termos um sítio vazio.

Obtemos:

$$\text{taxa}_{7.2} = 3(y_B + y_C) p_{vA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left[ \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^3 + \frac{3p_{vA}}{2p_v} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right)^2 + \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \left(1 - \frac{p_{vA}}{p_v}\right) + \frac{p_{vA}^3}{4p_v^3} \right].$$

De modo que a taxa total para esta reação pode ser escrita como:

$$\text{taxa}_7 = p_{vA} (1 - y_A) \left(1 + 3 \frac{p_{vA}}{p_A}\right) \left(1 - \frac{3p_{vA}}{2p_v} + \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} - \frac{p_{vA}^3}{4p_v^3}\right). \quad (3.34)$$

{8} vA → AA :

$$\text{taxa}_8 = y_{APvA} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (3.35)$$

{9} vB → vv :

Aqui também existem duas possibilidades, a de A caindo no sítio vazio do par central, e a outra dele caindo num dos outros três sítios vizinhos de B. Quando A cair no sítio que já está vazio nós teremos uma situação similar ao caso (5.2), e podemos escrever que a taxa para esta transição é  $y_{APvB} f_{52}$ . Mas na segunda situação um novo fator deve ser inserido que é  $3 \frac{p_{vB}}{p_B}$ , porque, agora, a existência de um sítio vazio à esquerda de B faz com que seus outros três sítios vizinhos fiquem simétricos. Então, a taxa total para esta

transição pode ser escrita numa forma mais simples como

$$taxa_9 = y_A p_{vB} f_{52} \left( 1 + 3 \frac{p_{vB}}{p_B} \right). \quad (3.36)$$

{10}  $vB \rightarrow BB$  :

$$taxa_{10} = y_B p_{vB} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (3.37)$$

{11}  $vB \rightarrow CB$  :

$$taxa_{11} = y_C p_{vB} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (3.38)$$

{12}  $vC \rightarrow vv$  :

Este caso é semelhante ao caso {9} trocando-se  $B$  por  $C$ , e usando o resultado encontrado em (6.2). Separamos isto em duas situações que correspondem à chegada de um monômero  $A$  num dos vizinhos de  $C$  ou no próprio sítio do par central que está vazio. A taxa para esta transição pode ser escrita como

$$taxa_{12} = y_A p_{vC} f_{62} \left( 1 + 3 \frac{p_{vC}}{p_C} \right). \quad (3.39)$$

{13}  $vC \rightarrow CC$  :

$$taxa_{13} = y_C p_{vC} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (3.40)$$

{14}  $vC \rightarrow BC$  :

$$taxa_{14} = y_B p_{vC} \left( 1 - \frac{p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (3.41)$$

{15}  $BC \rightarrow vC$  :

Como  $A$  deve cair num dos três sítios vizinhos de  $B$ , e pelo fato de haver um  $C$  à sua direita nós ficamos com uma combinação de situações, como as anteriormente descritas em {5} e {6}, o que significa, novamente, que os sítios vizinhos de  $B$  não são mais todos equivalentes, e devemos tratá-los separadamente. A figura 3.5 ainda é útil trocando-se o par  $\tau - \tau$  pelo par  $B - C$ .

(15.1)  $A$  cai em  $j$ :

Neste caso o elemento  $C$  não tem nenhuma participação, e ficamos com uma situação idêntica àquela encontrada em (5.2), e a taxa para este caso é facilmente calculada como  $y_A p_{BC} \frac{p_{vB}}{p_B} f_{52}$ .

(15.2)  $A$  cai em  $i$  ou  $k$ :

$\Rightarrow \text{taxa}_{15.2} = 2y_{APBC} \frac{p_{vB}}{p_B} f_{15}$  onde  $f_{15}$  não é o mesmo que  $f_{51}$  por causa do  $C$  que existe do lado direito. Devemos calcular este novo fator analisando todas as possíveis configurações da vizinhança do sítio  $i$  (já que o fator 2 acima nos informa que tudo isto deve ser válido para o sítio  $k$ ).

(i) 0B0C :

$$\text{taxa}_i = \frac{p_{vC}}{p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2.$$

(ii) 1B0C :

$$\text{taxa}_{ii} = \frac{p_{BC}}{2p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right).$$

(iii) 1B1C :

$$\text{taxa}_{iii} = \frac{2\beta}{1+2\beta} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \left( \frac{p_{BC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{CC}}{p_C} \right) + \frac{2\beta}{1+2\beta} \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_C}.$$

(iv) 1B2C :

$$\text{taxa}_{iv} = \frac{\beta}{1+\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vC}}{2p_v} \frac{p_{BC}}{p_C} + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{CC}}{p_C} \right).$$

(v) 2B0C :

$$\text{taxa}_v = \frac{p_{vB}^2}{3p_v^2} \frac{p_{vC}}{p_C} + \frac{2p_{BC}}{3p_C} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right).$$

(vi) 2B1C :

$$\text{taxa}_{vi} = \frac{\beta}{1+3\beta} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{CC}}{p_C} + 2 \frac{p_{BC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} \right).$$

(vii) 3B0C :

$$\text{taxa}_{vii} = \frac{p_{BC}}{p_C} \frac{p_{vB}^2}{4p_v^2}.$$

(viii) 1C0B :

$$\text{taxa}_{viii} = \frac{\beta}{1+\beta} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \left[ \frac{p_{CC}}{p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + 2 \frac{p_{vC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} \right].$$

(ix) 2C0B :

$$\text{taxa}_{ix} = \frac{\beta}{2+\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left[ \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_C} + 2 \frac{p_{CC}}{p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \right].$$

(x) 3C0B :

$$\text{taxa}_x = \frac{\beta}{3+\beta} \frac{p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vC}^2}{p_v^2}.$$

Assim, o fator procurado pode ser escrito como  $f_{15} = \sum_{l=i}^x \text{taxa}_l$ , e a taxa total para esta transição vale

$$\text{taxa}_{15} = y_{APBC} \frac{p_{vB}}{p_B} (2f_{15} + f_{52}). \quad (3.42)$$

{16} BC  $\rightarrow$  Bv :

Vamos usar a mesma figura, mas agora considerando que os sítios  $i$ ,  $j$  e  $k$  são vizinhos próximos de  $C$ .

(16.1) *A* caindo em *j*:

$$\text{taxa}_{16.1} = y_{APBC} \frac{p_{vC}}{p_C} f_{62},$$

por tratar-se de uma situação semelhante àquela ocorrida em (6.2).

(16.2) *A* caindo em *i* ou em *k*:

Teremos um fator do tipo  $2y_{APBC} \frac{p_{vC}}{p_C} f_{16}$ , onde  $f_{16}$  é um novo termo que deve ser calculado. Levando-se em conta todas as possibilidades, teremos:

(i) 0B0C :

$$\text{taxa}_i = \frac{p_{vB}}{p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2.$$

(ii) 1B0C :

$$\text{taxa}_{ii} = \frac{1}{1+\beta} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \left[ \frac{p_{BB}}{p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + 2 \frac{p_{vB}}{p_B} \frac{p_{vB}}{p_v} \right].$$

(iii) 1B1C :

$$\text{taxa}_{iii} = \frac{2}{2+\beta} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \left( \frac{p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vC}}{p_v} + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{BC}}{p_B} \right) + \frac{2}{2+\beta} \frac{p_{vB}}{p_B} \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_v}.$$

(iv) 1B2C :

$$\text{taxa}_{iv} = \frac{1}{3+\beta} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vC}}{p_v} + 2 \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{BC}}{p_B} \right).$$

(v) 2B0C :

$$\text{taxa}_v = \frac{1}{1+2\beta} \frac{p_{vB}}{p_v} \left[ \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vB}}{p_B} + 2 \frac{p_{BB}}{p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \right].$$

(vi) 2B1C :

$$\text{taxa}_{vi} = \frac{1}{1+\beta} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vC}}{p_v} + \frac{p_{BC}}{2p_B} \frac{p_{vB}}{p_v} \right).$$

(vii) 3B0C :

$$\text{taxa}_{vii} = \frac{1}{1+3\beta} \frac{p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vB}^2}{p_v^2}.$$

(viii) 1C0B :

$$\text{taxa}_{viii} = \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \left[ \frac{p_{BC}}{2p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{p_{vB}}{p_B} \frac{p_{vC}}{p_v} \right].$$

(ix) 2C0B :

$$\text{taxa}_{ix} = \frac{p_{vB}}{p_B} \frac{p_{vC}^2}{3p_v^2} + \frac{2p_{BC}}{3p_B} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right).$$

(x) 3C0B :

$$\text{taxa}_x = \frac{p_{BC}}{p_B} \frac{p_{vC}^2}{4p_v^2},$$

$$\text{e } f_{16} = \sum_{l=i}^x \text{taxa}_l.$$

Assim, a taxa para esta transição pode ser escrita como

$$\text{taxa}_{16} = y_{APBC} \frac{p_{vC}}{p_C} (2f_{16} + f_{62}). \quad (3.43)$$

Após calculadas todas as taxas necessárias, partimos para o cálculo numérico dos estados estacionários e do diagrama de fases, obtendo os resultados que serão mostrados nas próximas figuras. Na figura 3.6 obtemos os estados estacionários para as seguintes condições iniciais:  $p_{AA} = p_{vA} = 0$ ,  $p_{BB} = p_{CC} = p_{vB} = p_{vC} = 0,1$  e  $p_{BC} = 0,05$ .

Os valores obtidos para as densidades no estado reativo,  $y_A = 0,5$ , para essas condições iniciais são:  $p_A^* = 0,14563 \times 10^{-3}$ ;  $p_B^* = 0,71643$ ,  $p_C^* = 0,22712$  e  $p_v^* = 0,056308$  que, comparados com os valores determinados em campo médio, mostram um desacordo entre ambas as previsões. Enquanto que a aproximação de campo médio fornece uma densidade de sítios vazios próximo de 0,5, a aproximação de pares nos fornece um valor bem mais baixo. Estas mesmas condições iniciais para os valores de  $p_i$  podem ser obtidas de várias maneiras, bastando lembrar de (2.29)-(2.31). Embora não tenhamos os resultados analíticos, os resultados numéricos nos mostram que as diferentes maneiras de expressar as condições iniciais acima<sup>1</sup> levam o sistema para os mesmos estados estacionários reativos, desde que mantidos os valores dos parâmetros  $\beta = 0,25$  e  $r = 0,5$ . Isto já era esperado, porque a solução de um problema de valores iniciais depende justamente das condições iniciais, e o que fizemos foi apenas escrever tais condições de diferentes formas.

As aproximações de campo médio e de pares parecem concordar bem no limite do modelo de dois monômeros, ou seja,  $\beta = 1$  e  $r = 0,5$ . As tabelas seguintes mostram uma comparação entre elas para uma rede inicialmente vazia e nas proximidades do estado reativo.

<i>campo médio</i>			
$p_A^*$	$p_B^*$	$p_v^*$	$y_A$
$0,74950 \times 10^{-4}$	0,49996	$0,13280 \times 10^{-7}$	0,425
$0,20209 \times 10^{-4}$	0,49999	$0,19986 \times 10^{-7}$	0,450
$0,17243 \times 10^{-5}$	0,50000	$0,39985 \times 10^{-7}$	0,475
0,15910	$0,79552 \times 10^{-1}$	0,68179	0,500
1,00000	$0,86215 \times 10^{-6}$	$0,39985 \times 10^{-7}$	0,525
0,99998	$0,10105 \times 10^{-4}$	$0,19986 \times 10^{-7}$	0,550
0,99997	$0,37475 \times 10^{-4}$	$0,13280 \times 10^{-7}$	0,575

<sup>1</sup>Por exemplo, essas mesmas condições iniciais poderiam ter sido escritas como  $p_{BB} = p_{CC} = 0,25$  e demais valores nulos, todos eles nos fornecendo  $p_A(0) = 0$  e  $p_B(0) = p_C(0) = 0,25$ .

<i>pares</i>			
$P_A^*$	$P_B^*$	$P_v^*$	$y_A$
$0,11754 \times 10^{-10}$	0,50000	$0,26474 \times 10^{-7}$	0,425
$0,22860 \times 10^{-10}$	0,50000	$0,37225 \times 10^{-7}$	0,450
$0,51293 \times 10^{-10}$	0,50000	$0,61197 \times 10^{-7}$	0,475
0,15094	$0,75472 \times 10^{-1}$	0,69811	0,500
1,00000	$0,64071 \times 10^{-11}$	$0,15289 \times 10^{-7}$	0,525
1,00000	$0,28519 \times 10^{-11}$	$0,92880 \times 10^{-8}$	0,550
1,00000	$0,14636 \times 10^{-11}$	$0,65931 \times 10^{-8}$	0,575

Lembremos que, para estes valores de  $\beta$  e de  $r$  as concentrações dos monômeros  $B$  e  $C$  são idênticas.

A figura 3.7 nos mostra um caso onde o sistema não apresenta nenhum estado estacionário reativo, ao contrário da previsão de campo médio, conforme podemos ver na figura 3.3. Deixamos para o apêndice A uma breve discussão sobre a estabilidade dos estados

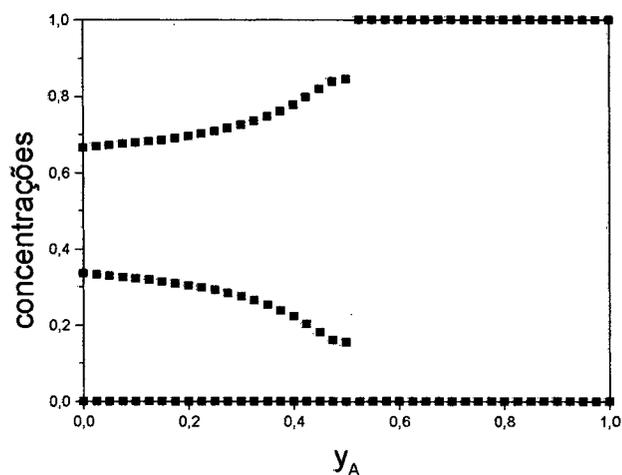


Figura 3.6: Situação em que o sistema não apresenta estado reativo. Aqui, as condições iniciais foram  $p_A(0) = 0$  e  $p_B(0) = p_C(0) = 0,25$ , porém, usamos  $\beta = r = 0,83$ . Quadrados, círculos e triângulos representam, respectivamente, as densidades estacionárias dos monômeros  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

estacionários na aproximação de pares para a rede quadrada.

## Capítulo 4

# Reação entre três monômeros na rede quadrada

### 4.1 Aproximação de campo médio

Consideramos agora uma situação geral onde todos os monômeros reagem entre si e com diferentes probabilidades. São introduzidos novos parâmetros, porque agora permitimos que  $B$  e  $C$  reajam entre si. Estudamos novamente o sistema no regime em que as reações são controladas pela taxa de adsorção das espécies.

Suponhamos, como anteriormente, uma situação na qual  $A$  chega num sítio vazio cercado de monômeros  $B$  e  $C$ . Vamos admitir que  $A$  deve reagir apenas com um  $B$  ou com um  $C$ , mas não especificamos qual destes deve ser o escolhido. Definimos, então,  $\pi_{AB(C)}$  como sendo a probabilidade de  $A$  reagir com um especificado  $B$  ( $C$ ) na presença de  $C$  ( $B$ ). Caso exista um número  $N_B$  de monômeros  $B$  e  $N_C$  monômeros  $C$  em torno deste  $A$ , podemos escrever que

$$N_B\pi_{AB} + N_C\pi_{AC} = 1, \quad (4.1)$$

e definimos  $\alpha$  tal que  $\alpha = \frac{\pi_{AC}}{\pi_{AB}}$ , que juntamente com a equação (4.1) nos permite escrever que  $\pi_{AB} = \frac{1}{N_B + \alpha N_C}$  e  $\pi_{AC} = \frac{\alpha}{N_B + \alpha N_C}$ . Como  $A$  deve reagir com algum  $B$  ou com algum  $C$ , então

$$\Pi_{AB} + \Pi_{AC} = 1, \quad (4.2)$$

tal que  $\Pi_{A(B,C)} = N_{(B,C)}\pi_{A(B,C)}$ .

Analisamos da mesma forma quando o monômero que está sendo adsorvido é  $B$  e

exista em torno dele vários monômeros  $A$  e  $C$ . Definimos  $\pi_{BA(C)}$  como sendo a probabilidade de  $B$  reagir com  $A(C)$  na presença de  $C(A)$ . Segue, então, uma relação semelhante à equação (4.1):

$$N_A \pi_{BA} + N_C \pi_{BC} = 1. \quad (4.3)$$

Introduzindo  $\beta = \frac{\pi_{BC}}{\pi_{BA}}$ , e usando a equação (4.3) obtemos que  $\pi_{BA} = \frac{1}{N_A + \beta N_C}$  e  $\pi_{BC} = \frac{\beta}{N_A + \beta N_C}$ . Também sabemos que  $B$  deve reagir com algum  $A$  ou  $C$ , de modo que

$$\prod_{BA} + \prod_{BC} = 1, \quad (4.4)$$

onde  $\prod_{B(A,C)} = N_{(A,C)} \pi_{B(A,C)}$ .

Por último, se for um monômero  $C$  que estiver chegando na superfície, este poderá reagir com qualquer monômero  $A$  ou  $B$ , de modo que

$$\prod_{CA} + \prod_{CB} = 1, \quad (4.5)$$

onde  $\prod_{C(A,B)} = N_{(A,B)} \pi_{C(A,B)}$ , e definimos um novo parâmetro  $\gamma = \frac{\pi_{CB}}{\pi_{CA}}$ , que é a razão entre a probabilidade de  $C$  reagir com  $B$  e a probabilidade dele reagir com  $A$ .

Devemos observar que este modelo não é simétrico no sentido que, em geral,  $\pi_{ij} \neq \pi_{ji}$ , porque os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  podem ser independentes. Imagine uma situação na qual em torno de um monômero  $A$  haja três elementos da espécie  $B$  e um da espécie  $C$ , e vamos supor que todos reajam com o mesmo peso ( $\alpha = \beta = \gamma$ ) e que todos os demais sítios estão vazios, por simplicidade. Neste caso, se  $A$  reage com qualquer  $B$ , então a probabilidade dessa reação é  $3/4$ , porque, de um total de quatro possibilidades de reação, três são com o monômero  $B$ , enquanto que a probabilidade da reação ser com um dado  $B$  é  $1/4$ . Já a probabilidade deste mesmo  $B$  reagir com o monômero  $A$  é 1.

Definimos  $y_i$  como sendo a probabilidade de que o próximo elemento a chegar na superfície seja da espécie  $i$ , tal que sempre deve chegar algum reagente, isto é,

$$y_A + y_B + y_C = 1. \quad (4.6)$$

Vamos ainda definir que  $y_B = r(1 - y_A)$ , com  $r \in [0, 1]$ , tal que se  $r = 0$ , então apenas estão chegando  $A$  e  $C$  e, quando  $r = 1$ , ficamos apenas com  $A$  e  $B$ , considerando que  $y_A$  pertença ao intervalo  $[0, 1]$ . Também sabemos que, escolhido um sítio qualquer da rede

quadrada, este pode estar vazio ou ocupado por uma das espécies, de modo que podemos definir  $p_i$  como sendo a probabilidade deste sítio estar ocupado pela espécie  $i$ . Então, um vínculo entre as densidades é imediato:

$$p_A + p_B + p_C = 1 - p_v. \quad (4.7)$$

As reações possíveis de ocorrerem são:

$A + v \rightarrow A_{ads.}$	$A + v \rightarrow AB \uparrow + 2v$	$A + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$
$B + v \rightarrow B_{ads.}$	$B + v \rightarrow AB \uparrow + 2v$	$B + v \rightarrow BC \uparrow + 2v$
$C + v \rightarrow C_{ads.}$	$C + v \rightarrow AC \uparrow + 2v$	$C + v \rightarrow BC \uparrow + 2v$

e o cálculo das taxas é mostrado abaixo:

$$(1) A + v \rightarrow A_{ads.} :$$

$$taxa_1 = y_A p_v (p_A + p_v)^4. \quad (4.8)$$

$$(2) B + v \rightarrow B_{ads.} :$$

$$taxa_2 = y_B p_v (p_B + p_v)^4. \quad (4.9)$$

$$(3) C + v \rightarrow C_{ads.} :$$

$$taxa_3 = y_C p_v (p_C + p_v)^4. \quad (4.10)$$

$$(4) A + v \rightarrow AB \uparrow + 2v :$$

Para isto ocorrer, deve haver pelo menos um  $B$  em volta do sítio onde  $A$  vai adsorver, e devemos considerar as possíveis ocupações de  $C$ . Cada uma das taxas abaixo corresponde, respectivamente, a uma situação em que existe um, dois, três ou quatro monômeros  $B$ :

$$t_{41} = 4y_A p_v p_B \left\{ (p_A + p_v)^3 + 3p_C (p_A + p_v)^2 \frac{1}{1+\alpha} + 3p_C^2 (p_A + p_v) \frac{1}{1+2\alpha} + p_C^3 \frac{1}{1+3\alpha} \right\},$$

$$t_{42} = 6y_A p_v p_B^2 \left\{ (p_A + p_v)^2 + 2p_C (p_A + p_v) \frac{2}{2+\alpha} + p_C^2 \frac{2}{2+2\alpha} \right\},$$

$$t_{43} = 4y_A p_v p_B^3 \left\{ (p_A + p_v) + p_C \frac{3}{3+\alpha} \right\},$$

$$t_{44} = y_A p_v p_B^4.$$

A taxa total para esta reação é a soma destas quatro expressões. Isto nos dá

$$taxa_4 = \sum_i t_{4i}. \quad (4.11)$$

$$(5) B + v \rightarrow AB \uparrow + 2v :$$

Neste caso, deve haver pelo menos um monômero  $A$  na vizinhança do sítio vazio, e devemos levar em conta todas as possibilidades de ocupação de  $C$ . Obtemos:

$$t_{51} = 4y_B p_v p_A \left\{ (p_B + p_v)^3 + 3p_C (p_B + p_v)^2 \frac{1}{1+\beta} + 3p_C^2 (p_B + p_v) \frac{1}{1+2\beta} + p_C^3 \frac{1}{1+3\beta} \right\},$$

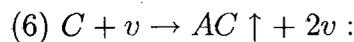
$$t_{52} = 6y_B p_v p_A^2 \left\{ (p_B + p_v)^2 + 2p_C (p_B + p_v) \frac{2}{2+\beta} + p_C^2 \frac{2}{2+2\beta} \right\},$$

$$t_{53} = 4y_B p_v p_A^3 \left\{ (p_B + p_v) + p_C \frac{3}{3+\beta} \right\},$$

$$t_{54} = y_B p_v p_A^4,$$

e

$$taxa_5 = \sum_i t_{5i}. \quad (4.12)$$



Deve haver pelo menos um  $A$  em torno do sítio vazio e devemos levar em conta o número de sítios ocupados por  $B$ :

$$t_{61} = 4y_C p_v p_A \left\{ (p_C + p_v)^3 + 3p_B (p_C + p_v)^2 \frac{1}{1+\gamma} + 3p_B^2 (p_C + p_v) \frac{1}{1+2\gamma} + p_B^3 \frac{1}{1+3\gamma} \right\},$$

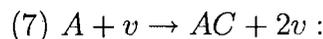
$$t_{62} = 6y_C p_v p_A^2 \left\{ (p_C + p_v)^2 + 2p_B (p_C + p_v) \frac{2}{2+\gamma} + p_B^2 \frac{2}{2+2\gamma} \right\},$$

$$t_{63} = 4y_C p_v p_A^3 \left\{ (p_C + p_v) + p_B \frac{3}{3+\gamma} \right\},$$

$$t_{64} = y_C p_v p_A^4,$$

sendo que a taxa total para esta reação é igual a:

$$taxa_6 = \sum_i t_{6i}. \quad (4.13)$$



Deve haver pelo menos um  $C$  na vizinhança mais próxima do sítio vazio e devemos considerar a existência de monômeros  $B$  nesses sítios mais próximos:

$$t_{71} = 4y_A p_v p_C \left\{ (p_A + p_v)^3 + 3p_B (p_A + p_v)^2 \frac{\alpha}{1+\alpha} + 3p_B^2 (p_A + p_v) \frac{\alpha}{2+\alpha} + p_B^3 \frac{\alpha}{3+\alpha} \right\},$$

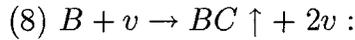
$$t_{72} = 6y_A p_v p_C^2 \left\{ (p_A + p_v)^2 + 2p_B (p_A + p_v) \frac{2\alpha}{1+2\alpha} + p_B^2 \frac{2\alpha}{2+2\alpha} \right\},$$

$$t_{73} = 4y_A p_v p_C^3 \left\{ (p_A + p_v) + p_B \frac{3\alpha}{1+3\alpha} \right\},$$

$$t_{74} = y_A p_v p_C^4,$$

de modo que podemos escrever

$$taxa_7 = \sum_i t_{7i}. \quad (4.14)$$



Deve haver pelo menos um monômero  $C$  em torno do sítio vazio e devemos considerar a existência de  $A$  em volta desse sítio. Assim:

$$t_{81} = 4y_B p_v p_C \left\{ (p_B + p_v)^3 + 3p_A (p_B + p_v)^2 \frac{\beta}{1+\beta} + 3p_A^2 (p_B + p_v) \frac{\beta}{2+\beta} + p_A^3 \frac{\beta}{3+\beta} \right\},$$

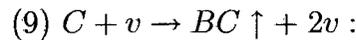
$$t_{82} = 6y_B p_v p_C^2 \left\{ (p_B + p_v)^2 + 2p_A (p_B + p_v) \frac{2\beta}{1+2\beta} + p_A^2 \frac{2\beta}{2+2\beta} \right\},$$

$$t_{83} = 4y_B p_v p_C^3 \left\{ (p_B + p_v) + p_A \frac{3\beta}{1+3\beta} \right\},$$

$$t_{84} = y_B p_v p_C^4.$$

Logo, a taxa para esta reação pode ser escrita como:

$$taxa_8 = \sum_i t_{8i}. \quad (4.15)$$



Deve haver pelo menos um  $B$  próximo desse sítio vazio e devemos considerar as distintas possibilidades de ocupação do monômero  $A$  em volta do sítio onde  $B$  vai cair.

Logo:

$$t_{91} = 4y_C p_v p_B \left\{ (p_C + p_v)^3 + 3p_A (p_C + p_v)^2 \frac{\gamma}{1+\gamma} + 3p_A^2 (p_C + p_v) \frac{\gamma}{2+\gamma} + p_A^3 \frac{\gamma}{3+\gamma} \right\},$$

$$t_{92} = 6y_C p_v p_B^2 \left\{ (p_C + p_v)^2 + 2p_A (p_C + p_v) \frac{2\gamma}{1+2\gamma} + p_A^2 \frac{2\gamma}{2+2\gamma} \right\},$$

$$t_{93} = 4y_C p_v p_B^3 \left\{ (p_C + p_v) + p_A \frac{3\gamma}{1+3\gamma} \right\},$$

$$t_{94} = y_C p_v p_B^4,$$

que nos permite escrever a taxa para esta reação como

$$taxa_9 = \sum_i t_{9i}. \quad (4.16)$$

Com estes resultados podemos partir para a determinação dos estados estacionários, sabendo-se que as equações para as densidades são dadas por:

$$\frac{dp_A}{dt} = taxa_1 - taxa_5 - taxa_6, \quad (4.17)$$

$$\frac{dp_B}{dt} = taxa_2 - taxa_4 - taxa_9, \quad (4.18)$$

$$\frac{dp_C}{dt} = taxa_3 - taxa_7 - taxa_8, \quad (4.19)$$

onde cada  $taxa_i$  está explicitada acima e as probabilidades  $p_i$  devem satisfazer a equação de vínculo (4.7). Observamos que estas equações, como nos casos anteriores, são da forma  $\dot{p}_i = p_v(\dots)$ , de modo que uma solução imediata para os estados estacionários é  $p_v = 0$ , o que nos dá estados de superfície completamente saturada. Como as três espécies reagem entre si, temos três modos distintos de saturação, a saber, uma fase na qual a rede está completamente coberta por  $A$ , outra fase onde ela está completamente coberta por  $B$  e outra onde ela está coberta somente por  $C$ .

Podemos, então, linearizar o sistema de equações (4.17)-(4.19) e estudar a sua estabilidade em torno de seus estados estacionários. A matriz jacobiana para esta transformação, calculada na fase saturada por  $A$  é

$$J_A = \begin{bmatrix} 1 - 2y_A & 1 - 2y_A & 1 - 2y_A \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

que apresenta dois autovalores nulos e um autovalor  $\lambda = 1 - 2y_A$ . Este estado será estável apenas se  $\lambda < 0$ , o que implica em  $y_A > \frac{1}{2}$ .

Para a fase saturada de  $B$  tal matriz toma a seguinte forma

$$J_B = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 - 2r(1 - y_A) & 1 - 2r(1 - y_A) & 1 - 2r(1 - y_A) \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

com autovalores  $\lambda = 0$  (multiplicidade dois) e  $\lambda = 1 - 2r(1 - y_A)$ . Para que este estado seja estável é necessário que a relação  $y_A < 1 - \frac{1}{2r}$  seja satisfeita. Essa condição é equivalente a  $y_B > 1/2$ .

Já o estado de rede coberta por  $C$  apresenta a matriz

$$J_C = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 2y_A - 1 + 2r(1 - y_A) & 2y_A - 1 + 2r(1 - y_A) & 2y_A - 1 + 2r(1 - y_A) \end{bmatrix},$$

também com dois autovalores nulos e um autovalor  $\lambda = 2y_A + 2r - 2ry_A - 1$ . A estabilidade deste estado será garantida se  $y_A < \frac{1}{2} \left( \frac{1-2r}{1-r} \right)$ . Analogamente, essa condição é a mesma que  $y_C > 1/2$ .

Um fato interessante é que todos estes valores independem dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , ou seja, a estabilidade do sistema independe da maneira com a qual as espécies reagem. Com estes resultados podemos construir o diagrama de fases mostrado na figura 4.1, que exhibe os estados estacionários do sistema, dados os parâmetros  $y_A$  e  $r$ , para uma rede inicialmente vazia. Agora podemos empregar o termo *diagrama de fases* corretamente porque, na passagem de uma região para outra, obtemos uma descontinuidade numa função ou em sua derivada, neste caso, na densidade de sítios vazios. Como esta mudança de comportamento estacionário de  $p_v$  ocorre de modo contínuo, então estas transições são chamadas de segunda ordem. Este diagrama se assemelha muito àquele encontrado através de simulação

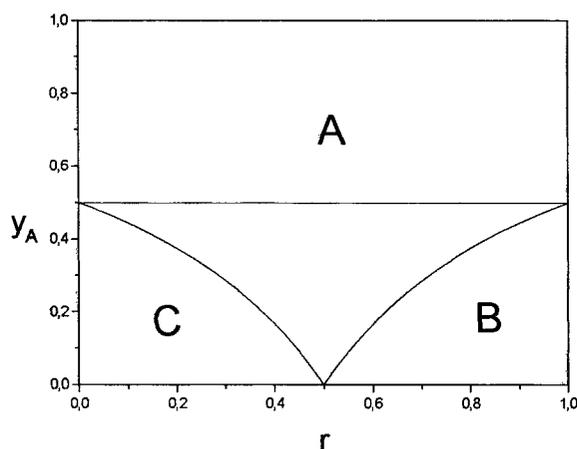


Figura 4.1: Diagrama de fases para os três monômeros interagindo igualmente para uma rede quadrada inicialmente vazia. As regiões rotuladas por A, B e C correspondem a estados estacionários de rede saturada. A região interna do diagrama corresponde a estados estacionários reativos.

por Bassler e Browne [11, 12]: para uma rede unidimensional e usando aproximação de tripletos, eles conseguiram determinar linhas de transições descontínuas entre fases de superfície saturada.

É claro que a densidade de cada espécie, em cada estado estacionário reativo, depende dos valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Nesta figura a região indicada por A nos diz que, se iniciarmos com uma rede vazia, e para qualquer valor de  $r$ , porém com  $y_A > 0,5$ , então o sistema evoluirá para um estado onde a superfície acabará completamente preenchida por

monômeros do tipo  $A$ . A região interna dessa figura, delimitada pelas três linhas contínuas, caracteriza estados estacionários reativos, onde sempre temos uma quantidade de sítios desocupados na rede. Também podemos observar, pela figura 4.2, a janela reativa existente quando todos os monômeros reagem igualmente, para um dado valor de  $y_A$ . Como podemos

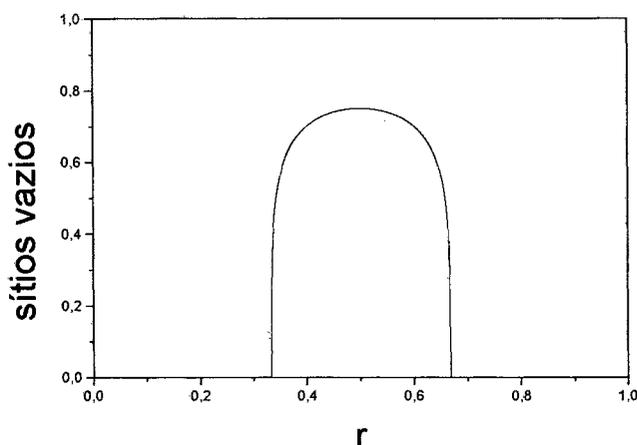


Figura 4.2: Concentrações de sítios vazios em função do parâmetro  $r$  para  $y_A = 0,25$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 1$ , para uma rede inicialmente vazia.

verificar por esta figura, a transição entre os estados estacionários de rede saturada para estados reativos, e destes de volta para estados de superfície saturada, são de segunda ordem, ou seja, são transições contínuas.

Se colocarmos  $\beta = \gamma = 0$  e  $\alpha = 1$ , para tentar reproduzir os resultados do capítulo anterior, não obteremos sucesso, pois aquele é um outro modelo; lá são impostas outras condições acerca da ocupação da vizinhança de um dado sítio quando calculamos as taxas para cada reação. Naquele modelo pares de vizinhos do tipo  $B-C$  são permitidos, enquanto que neste eles são completamente proibidos. Lembramos que naquele modelo, nas condições em que  $B$  e  $C$  se comportam quimicamente como o mesmo elemento, apresentava um único estado reativo em  $y_A = 0,5$ . Aqui obtemos uma janela reativa para  $y_A$  abaixo deste valor, como pode ser visto na figura 4.3. Isto porque, neste caso, o número de possibilidades de configurações para os sítios vizinhos daquele onde ocorrerá alguma reação ficam menores por causa da proibição do par  $B-C$ . Além disso, o modelo onde  $B$  e  $C$  não podem reagir

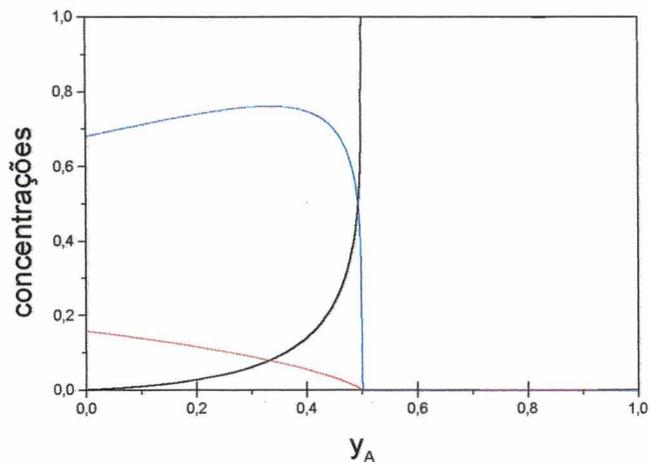


Figura 4.3: Densidades estacionárias dos monômeros  $A$  e  $B$  ( $\equiv C$ ) juntamente com a densidade de sítios vazios em função da taxa de chegada de  $A$ , representadas pelas curvas preta, vermelha e azul, respectivamente. Aqui,  $r = 0,5$ .

entre si nos fornece uma outra equação de movimento que descreve a evolução temporal da densidade de pares  $BC$ , enquanto que agora não temos esta equação acoplada às demais, já que este par é proibido.

## 4.2 Aproximação de pares

Nesta aproximação os pares possíveis de serem formados são  $vv, vA, vB, vC, AA, BB$  e  $CC$  e as relações de vínculo são:

$$p_A = p_{vA} + p_{AA}, \quad (4.20)$$

$$p_B = p_{vB} + p_{BB}, \quad (4.21)$$

$$p_C = p_{vC} + p_{CC}, \quad (4.22)$$

$$p_v = p_{vv} + p_{vA} + p_{vB} + p_{vC},$$

onde

$$p_{vv} + p_{AA} + p_{BB} + p_{CC} + 2(p_{vA} + p_{vB} + p_{vC}) = 1. \quad (4.23)$$

A tabela seguinte mostra quais são as transições possíveis entre esses pares:

para \ de	vv	vA	vB	vC	AA	BB	CC
vv	×	4	6	8	×	×	×
vA	1	×	×	×	10	×	×
vB	2	×	×	×	×	11	×
vC	3	×	×	×	×	×	12
AA	×	5	×	×	×	×	×
BB	×	×	7	×	×	×	×
CC	×	×	×	9	×	×	×

Assim, podemos escrever as equações para a evolução temporal das densidades:

$$\dot{p}_{AA} = 2taxa_5 - 2taxa_{10},$$

$$\dot{p}_{BB} = 2taxa_7 - 2taxa_{11},$$

$$\dot{p}_{CC} = 2taxa_9 - 2taxa_{12},$$

$$\dot{p}_{vA} = taxa_1 + taxa_{10} - taxa_4 - taxa_5,$$

$$\dot{p}_{vB} = taxa_2 + taxa_{11} - taxa_6 - taxa_7,$$

$$\dot{p}_{vC} = taxa_3 + taxa_{12} - taxa_8 - taxa_9.$$

Cálculo das taxas de transição:

{1}  $vv \rightarrow vA$ :

$$taxa_1 = y_A p_{vv} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (4.24)$$

{2}  $vv \rightarrow vB$ :

$$taxa_2 = y_B p_{vv} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3. \quad (4.25)$$

{3}  $vv \rightarrow vC$ :

$$taxa_3 = y_C p_{vv} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^3. \quad (4.26)$$

Daqui para frente devemos lembrar das probabilidades de reação definidas pelos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ; como na aproximação de pares especificamos qual par será escolhido para uma reação, devemos usar as quantidades definidas anteriormente:

$\pi_{AB} = \frac{1}{N_B + \alpha N_C}$	$\pi_{BA} = \frac{1}{N_A + \beta N_C}$	$\pi_{CA} = \frac{1}{N_A + \gamma N_B}$
$\pi_{AC} = \frac{\alpha}{N_B + \alpha N_C}$	$\pi_{BC} = \frac{\beta}{N_A + \beta N_C}$	$\pi_{CB} = \frac{\gamma}{N_A + \gamma N_B}$

{4}  $vA \rightarrow vv$ :

(4.i) Cai um  $B$  no sítio do par que já está vazio: devemos considerar as possibilidades de ocupação de  $C$  e  $A$  a sua volta, que podem ser:

0A0C	1A $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \\ 2C \end{array} \right\}$	2A $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \end{array} \right\}$	3A0C	1C0A	2C0A	3C0A
------	---	---	------	------	------	------

Obtemos:

$$\begin{aligned}
\text{taxa}_{4i} &= y_B p_{vA} \left\{ \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 + \frac{3p_{vA}}{p_v} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \frac{2p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \frac{1}{2+\beta} + \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \frac{1}{2+2\beta} \right] \right\} + \\
& y_B p_{vA} \left\{ \frac{3p_{vA}^2}{p_v^2} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) + \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{1}{3+\beta} \right] + \frac{p_{vA}^3}{4p_v^3} + \frac{3p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \frac{1}{1+\beta} \right\} + \\
& y_B p_{vA} \left\{ \frac{3p_{vC}^2}{p_v^2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \frac{1}{1+2\beta} + \frac{p_{vC}^3}{p_v^3} \frac{1}{1+3\beta} \right\} = \\
& = y_B p_{vA} t_{4i}.
\end{aligned}$$

(4.ii) Cai um  $B$  em torno de um dos três vizinhos de  $A$ , e levando-se em conta que o sítio vazio do par central permanecerá vazio, temos  $\text{taxa}_{4ii} = 3y_B p_{vA} \frac{p_{vA}}{p_A} t_{4i}$ .

(4.iii) Cai um  $C$  no sítio do par que já está vazio: devemos considerar as seguintes possibilidades de ocupação de  $B$  e  $A$  à volta:

0A0B	1A $\left\{ \begin{array}{c} 0B \\ 1B \\ 2B \end{array} \right\}$	2A $\left\{ \begin{array}{c} 0B \\ 1B \end{array} \right\}$	3A0B	1B0A	2B0A	3B0A
------	---	---	------	------	------	------

Este caso é semelhante ao (4.i) trocando  $B$  por  $C$  e  $\beta$  por  $\gamma$ . Obtemos

$$\begin{aligned}
\text{taxa}_{4iii} &= y_C p_{vA} \left\{ \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^3 + \frac{3p_{vA}}{p_v} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^2 + \frac{2p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \frac{1}{2+\gamma} + \frac{p_{vB}^2}{p_v^2} \frac{1}{2+2\gamma} \right] \right\} + \\
& y_C p_{vA} \left\{ \frac{3p_{vA}^2}{p_v^2} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{1}{3+\gamma} \right] + \frac{p_{vA}^3}{4p_v^3} + \frac{3p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^2 \frac{1}{1+\gamma} \right\} + \\
& y_C p_{vA} \left\{ \frac{3p_{vB}^2}{p_v^2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \frac{1}{1+2\gamma} + \frac{p_{vB}^3}{p_v^3} \frac{1}{1+3\gamma} \right\} = \\
& = y_C p_{vA} t_{4iii}.
\end{aligned}$$

(4.iv)  $C$  cai em torno de um dos três vizinhos do monômero  $A$ : como esses sítios são todos simétricos então:  $\text{taxa}_{4iv} = 3y_C p_{vA} \frac{p_{vA}}{p_A} t_{4iii}$ .

Portanto, a taxa total para esta transição pode ser escrita numa forma mais simples:

$$\text{taxa}_A = p_{vA} \left( 1 + 3 \frac{p_{vA}}{p_A} \right) (y_B t_{4i} + y_C t_{4iii}). \quad (4.27)$$

{5}  $vA \rightarrow AA$  :

$$taxa_5 = y_A p_{vA} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^3. \quad (4.28)$$

{6}  $vB \rightarrow vv$  :

(6.i) Cai um  $A$  no sítio do par central que está vazio; consideramos as seguintes possibilidades para a presença de  $B$  e  $C$  a sua volta:

0B0C	1B $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \\ 2C \end{array} \right\}$	2B $\left\{ \begin{array}{c} 0C \\ 1C \end{array} \right\}$	3B0C	1C0B	2C0B	3C0B
------	---	---	------	------	------	------

Obtemos:

$$\begin{aligned} taxa_{6i} &= y_A p_{vB} \left\{ \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^3 + \frac{3p_{vB}}{p_v} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \frac{2p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \frac{1}{2+\alpha} + \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \frac{1}{2+2\alpha} \right] \right\} + \\ & y_A p_{vB} \left\{ \frac{3p_{vB}^2}{p_v^2} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{1}{3+\alpha} \right] + \frac{p_{vB}^3}{4p_v^3} + \frac{3p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 \frac{1}{1+\alpha} \right\} + \\ & y_A p_{vB} \left\{ \frac{3p_{vC}^2}{p_v^2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \frac{1}{1+2\alpha} + \frac{p_{vC}^3}{p_v^3} \frac{1}{1+3\alpha} \right\} = \\ & = y_A p_{vB} t_{6i}. \end{aligned}$$

(6.ii) Cai um  $A$  em torno de um dos três vizinhos de  $B$ . Como há um sítio vazio à esquerda deste  $B$ , então os seus três outros sítios vizinhos são simétricos, e podemos escrever que  $taxa_{6ii} = 3y_A p_{vB} \frac{p_{vB}}{p_B} t_{6i}$ .

(6.iii) Cai um  $C$  no sítio do par que está vazio. As seguintes configurações são possíveis:

0B0A	1B $\left\{ \begin{array}{c} 0A \\ 1A \\ 2A \end{array} \right\}$	2B $\left\{ \begin{array}{c} 0A \\ 1A \end{array} \right\}$	3B0A	1A0B	2A0B	3A0B
------	---	---	------	------	------	------

Temos então:

$$\begin{aligned} taxa_{6iii} &= y_C p_{vB} \left\{ \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^3 + \frac{3p_{vB}}{p_v} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^2 + \frac{2p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \frac{\gamma}{1+2\gamma} + \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \frac{\gamma}{2+2\gamma} \right] \right\} + \\ & y_C p_{vB} \left\{ \frac{3p_{vB}^2}{p_v^2} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) + \frac{p_{vA}}{p_v} \frac{\gamma}{1+3\gamma} \right] + \frac{p_{vB}^3}{4p_v^3} + \frac{3p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^2 \frac{\gamma}{1+\gamma} \right\} + \\ & y_C p_{vB} \left\{ \frac{3p_{vA}^2}{p_v^2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \frac{\gamma}{2+\gamma} + \frac{p_{vA}^3}{p_v^3} \frac{\gamma}{3+\gamma} \right\} = \\ & = y_C p_{vB} t_{6iii}. \end{aligned}$$

(6.iv)  $C$  caindo em torno de  $B$ :  $\text{taxa}_{6iv} = 3y_C p_{vB} \frac{p_{vB}}{p_B} t_{6iii}$ .

A taxa total para esta transição é dada por

$$\text{taxa}_6 = p_{vB} \left( 1 + 3 \frac{p_{vB}}{p_B} \right) (y_A t_{6i} + y_C t_{6iii}). \quad (4.29)$$

{7}  $vB \rightarrow BB$ :

$$\text{taxa}_7 = y_B p_{vB} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3. \quad (4.30)$$

{8}  $vC \rightarrow vv$ :

(8.i)  $A$  caindo no sítio do par que está vazio e devemos olhar a vizinhança desse sítio para pesquisar a existência de  $B$  e de  $C$ :

0C0B	1C $\left\{ \begin{array}{c} 0B \\ 1B \\ 2B \end{array} \right\}$	2C $\left\{ \begin{array}{c} 0B \\ 1B \end{array} \right\}$	3C0B	1B0C	2B0C	3B0C
------	---	---	------	------	------	------

Obtemos:

$$\begin{aligned} \text{taxa}_{8i} &= y_A p_{vC} \left\{ \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^3 + \frac{3p_{vC}}{p_v} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \frac{2p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \frac{\alpha}{1+2\alpha} + \frac{p_{vB}^2}{p_v^2} \frac{\alpha}{2+2\alpha} \right] \right\} + \\ & y_A p_{vC} \left\{ \frac{3p_{vC}^2}{p_v^2} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{\alpha}{1+3\alpha} \right] + \frac{p_{vC}^3}{4p_v^3} + \frac{3p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 \frac{\alpha}{1+\alpha} \right\} + \\ & y_A p_{vC} \left\{ \frac{3p_{vB}^2}{p_v^2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \frac{\alpha}{2+\alpha} + \frac{p_{vB}^3}{p_v^3} \frac{\alpha}{3+\alpha} \right\} = \\ & = y_A p_{vC} t_{8i}. \end{aligned}$$

(8.ii)  $A$  caindo em torno do sítio onde está  $C$ :

Temos, simplesmente,  $\text{taxa}_{8ii} = 3y_A p_{vC} \frac{p_{vC}}{p_C} t_{8i}$ .

(8.iii) Caindo um  $B$  no sítio vazio do par:

$$\begin{aligned} \text{taxa}_{8iii} &= y_B p_{vC} \left\{ \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^3 + \frac{3p_{vC}}{p_v} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \frac{2p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \frac{\beta}{1+2\beta} + \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \frac{\beta}{2+2\beta} \right] \right\} + \\ & y_B p_{vC} \left\{ \frac{3p_{vC}^2}{p_v^2} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) + \frac{p_{vA}}{p_v} \frac{\beta}{1+3\beta} \right] + \frac{p_{vC}^3}{4p_v^3} + \frac{3p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 \frac{\beta}{1+\beta} \right\} + \\ & y_B p_{vC} \left\{ \frac{3p_{vA}^2}{p_v^2} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \frac{\beta}{2+\beta} + \frac{p_{vA}^3}{p_v^3} \frac{\beta}{3+\beta} \right\} = \\ & = y_B p_{vC} t_{8iii}. \end{aligned}$$

(8.iv)  $B$  caindo em torno de  $C$ :

Neste caso, temos  $\text{taxa}_{8iv} = 3y_B p_{vC} \frac{p_{vC}}{p_C} t_{8iii}$ .

Assim, a taxa total resultante é:

$$\text{taxa}_8 = p_{vC} \left( 1 + 3 \frac{p_{vC}}{p_C} \right) (y_A t_{8i} + y_B t_{8iii}). \quad (4.31)$$

{9}  $vC \rightarrow CC$ :

$$\text{taxa}_9 = y_C p_{vC} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^3. \quad (4.32)$$

Para as três últimas reações que se seguem será conveniente o uso da figura 3.5 trocando-se o par central  $\tau - \tau$  por  $A - A$ ,  $B - B$  ou  $C - C$ .

{10}  $AA \rightarrow vA$ :

Agora a existência do outro  $A$  deixa os sítios  $i$  e  $k$  equivalentes e o sítio  $j$  deve ser tratado separadamente. Quando cair um  $B$  ( $C$ ) deveremos olhar as situações:

0A0C(B)	1A $\left\{ \begin{array}{l} 0C(B) \\ 1C(B) \\ 2C(B) \end{array} \right\}$	2A $\left\{ \begin{array}{l} 0C(B) \\ 1C(B) \end{array} \right\}$	3A0C(B)	1C(B)0A	2C(B)0A
---------	--	---	---------	---------	---------

(10.i) Cai um  $B$  em  $j$  que deve estar vazio:

$$\text{taxa}_{10i} = y_B p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} t_{4i},$$

por tratar-se de uma situação semelhante àquela encontrada em (4.i).

(10.ii) Cai um  $C$  em  $j$  que deve estar vazio:

$$\text{taxa}_{10ii} = y_C p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} t_{4iii}.$$

(10.iii) Cai um  $B$  em  $i$  ou  $k$ :

$$\begin{aligned} \text{taxa}_{10iii} &= 2y_B p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \frac{p_{vA}}{p_A} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \left[ \frac{p_{AA}}{2p_A} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \frac{p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \frac{p_{vA}}{p_A} \right] \right\} + \\ &2y_B p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \left[ \frac{2p_{AA}}{p_A} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) + \frac{2p_{vA}}{p_A} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{p_{vA}}{p_v} \right] \frac{1}{2+\beta} + \left[ \frac{p_{vA}^2}{3p_v^2} \frac{p_{vA}}{p_A} + \frac{2}{3} \frac{p_{AA}}{p_A} \frac{p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \right] \right\} + \\ &2y_B p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left[ \frac{2p_{AA}}{p_A} \frac{p_{vA}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{1}{3+\beta} + \frac{p_{AA}}{4p_A} \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} + \frac{2p_{vA}}{p_A} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \frac{1}{1+\beta} + \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \frac{p_{vA}}{p_A} \frac{1}{1+2\beta} + \frac{p_{AA}}{p_A} \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \frac{1}{2+2\beta} \right] = \\ &2y_B p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} t_{10iii}. \end{aligned}$$

A situação  $3C(B)0A$ , que deveria apresentar três monômeros  $C$  em torno do sítio onde  $B$  deve cair, é proibida, porque estaríamos admitindo a existência de um par  $CA$  envolvendo o  $A$  da direita. Isto poderia levar à formação de um par  $Av$  ao invés de  $vA$ , que

é o desejado. Lembremos que os pares  $Au$  e  $vA$  são distintos mas ocorrem com a mesma probabilidade.

(10.iv) Cai um  $C$  em  $i$  ou  $k$ :

$$\begin{aligned} \text{taxa}_{10iv} &= 2y_C p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \frac{p_{vA}}{p_A} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^2 + \left[ \frac{p_{AA}}{2p_A} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^2 + \frac{p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \frac{p_{vA}}{p_A} \right] \right\} + \\ &2y_C p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left\{ \left[ \frac{2p_{AA}}{p_A} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) + \frac{2p_{vA}}{p_A} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{p_{vA}}{p_v} \right] \frac{1}{2+\gamma} + \left[ \frac{p_{vA}^2}{3p_v^2} \frac{p_{vA}}{p_A} + \frac{2}{3} \frac{p_{AA}}{p_A} \frac{p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \right] \right\} + \\ &2y_C p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} \left[ \frac{2p_{AA}}{p_A} \frac{p_{vA}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{1}{3+\gamma} + \frac{p_{AA}}{4p_A} \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} + \frac{2p_{vA}}{p_A} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \frac{1}{1+\gamma} + \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \frac{p_{vA}}{p_A} \frac{1}{1+2\gamma} + \frac{p_{AA}}{p_A} \frac{p_{vB}^2}{p_v^2} \frac{1}{2+2\gamma} \right] = \\ &2y_C p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} t_{10iv}. \end{aligned}$$

Assim, a taxa total para esta transição pode ser escrita como:

$$\text{taxa}_{10} = p_{AA} \frac{p_{vA}}{p_A} [y_B (t_{4i} + 2t_{10iii}) + y_C (t_{4ii} + 2t_{10iv})]. \quad (4.33)$$

{11}  $BB \rightarrow vB$ :

(11.i) Cai um  $A$  em  $j$ :  $\text{taxa}_{11i} = y_A p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} t_{6i}$ .

(11.ii) Cai um  $C$  em  $j$ :  $\text{taxa}_{11ii} = y_C p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} t_{6iii}$ .

Os sítios  $i$  e  $k$  são simétricos e devemos olhar a vizinhança de cada um deles quando cair um monômero  $A$  ou  $C$ :

0B0C(A)	1B $\left\{ \begin{array}{l} 0C(A) \\ 1C(A) \\ 2C(A) \end{array} \right\}$	2B $\left\{ \begin{array}{l} 0C(A) \\ 1C(A) \end{array} \right\}$	3B0C(A)	1C(A)0B	2C(A)0B
---------	--	---	---------	---------	---------

Neste caso, a situação  $3C(A)0B$  também é proibida.

(11.iii) Cai um  $A$  em  $i$  ou  $k$ :

$$\begin{aligned} \text{taxa}_{11iii} &= 2y_A p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} \left\{ \frac{p_{vB}}{p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \left[ \frac{p_{BB}}{2p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \frac{p_{vB}}{p_B} \right] \right\} + \\ &2y_A p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} \left\{ \left[ \frac{2p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{2p_{vB}}{p_B} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{p_{vB}}{p_v} \right] \frac{1}{2+\alpha} + \left[ \frac{p_{vB}^2}{3p_v^2} \frac{p_{vB}}{p_B} + \frac{2}{3} \frac{p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \right] \right\} + \\ &2y_A p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} \left[ \frac{2p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{1}{3+\alpha} + \frac{p_{BB}}{4p_B} \frac{p_{vB}^2}{p_v^2} + \frac{2p_{vB}}{p_B} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \frac{1}{1+\alpha} + \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \frac{p_{vB}}{p_B} \frac{1}{1+2\alpha} + \frac{p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} \frac{1}{2+2\alpha} \right] = \\ &2y_A p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} t_{11iii}. \end{aligned}$$

(11.iv) Cai um  $C$  em  $i$  ou  $k$ :

$$\begin{aligned}
\text{taxa}_{11iv} &= 2y_C p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} \left\{ \frac{p_{vB}}{p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^2 + \left[ \frac{p_{BB}}{2p_B} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right)^2 + \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \frac{p_{vB}}{p_B} \right] \right\} + \\
&2y_C p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} \left\{ \left[ \frac{2p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) + \frac{2p_{vB}}{p_B} \frac{p_{vA}}{p_v} \frac{p_{vB}}{p_v} \right] \frac{\gamma}{1+2\gamma} + \left[ \frac{p_{vB}^2}{3p_v^2} \frac{p_{vB}}{p_B} + \frac{2}{3} \frac{p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \right] \right\} + \\
&2y_C p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} \left[ \frac{2p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vA}}{p_v} \frac{\gamma}{1+3\gamma} + \frac{p_{BB}}{4p_B} \frac{p_{vB}^2}{p_v^2} + \frac{2p_{vB}}{p_B} \frac{p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vC}}{p_v} \right) \frac{\gamma}{1+\gamma} + \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \frac{p_{vB}}{p_B} \frac{\gamma}{2+\gamma} + \frac{p_{BB}}{p_B} \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \frac{\gamma}{2+2\gamma} \right] = \\
&2y_C p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} t_{11iv},
\end{aligned}$$

e a taxa total para esta transição pode ser escrita como

$$\text{taxa}_{11} = p_{BB} \frac{p_{vB}}{p_B} [y_A (t_{6i} + 2t_{11iii}) + y_C (t_{6iii} + 2t_{11iv})]. \quad (4.34)$$

{12}  $CC \rightarrow vC$  :

(12.i)  $A$  caindo em  $j$  :  $\text{taxa}_{12i} = y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} t_{8i}$ .

(12.ii)  $B$  caindo em  $j$  :  $\text{taxa}_{12ii} = y_{BPCC} \frac{p_{vC}}{p_C} t_{8iii}$ .

Quando  $A$  ou  $B$  caírem nos sítios  $i$  ou  $k$ , nós deveremos considerar as seguintes situações:

0C0B(A)	1C $\left\{ \begin{array}{l} 0B(A) \\ 1B(A) \\ 2B(A) \end{array} \right\}$	2C $\left\{ \begin{array}{l} 0B(A) \\ 1B(A) \end{array} \right\}$	3C0B(A)	1B(A)0C	2B(A)0C
---------	--	---	---------	---------	---------

Agora, é a situação  $3B(A)0C$  que deve ser desconsiderada.

(12.iii)  $A$  caindo em  $i$  ou  $k$  :

$$\begin{aligned}
\text{taxa}_{12iii} &= 2y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} \left\{ \frac{p_{vC}}{p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \left[ \frac{p_{CC}}{2p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right)^2 + \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \frac{p_{vC}}{p_C} \right] \right\} + \\
&2y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} \left\{ \left[ \frac{2p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) + \frac{2p_{vC}}{p_C} \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_v} \right] \frac{\alpha}{1+2\alpha} + \left[ \frac{p_{vC}^2}{3p_v^2} \frac{p_{vC}}{p_C} + \frac{2}{3} \frac{p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \right] \right\} + \\
&2y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} \left[ \frac{2p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{p_{vB}}{p_v} \frac{\alpha}{1+3\alpha} + \frac{p_{CC}}{4p_C} \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} + \frac{2p_{vC}}{p_C} \frac{p_{vB}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vA}}{p_v} \right) \frac{\alpha}{1+\alpha} + \frac{p_{vB}^2}{p_v^2} \frac{p_{vC}}{p_C} \frac{\alpha}{2+\alpha} + \frac{p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vB}^2}{p_v^2} \frac{\alpha}{2+2\alpha} \right] = \\
&2y_{APCC} \frac{p_{vC}}{p_C} t_{12iii}.
\end{aligned}$$

(12.iv)  $B$  caindo em  $i$  ou  $k$  :

$$\begin{aligned}
\text{taxa}_{12iv} &= 2y_{BPCC} \frac{p_{vC}}{p_C} \left\{ \frac{p_{vC}}{p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \left[ \frac{p_{CC}}{2p_C} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right)^2 + \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \frac{p_{vC}}{p_C} \right] \right\} + \\
&2y_{BPCC} \frac{p_{vC}}{p_C} \left\{ \left[ \frac{2p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) + \frac{2p_{vC}}{p_C} \frac{p_{vA}}{p_v} \frac{p_{vC}}{p_v} \right] \frac{\beta}{1+2\beta} + \left[ \frac{p_{vC}^2}{3p_v^2} \frac{p_{vC}}{p_C} + \frac{2}{3} \frac{p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \right] \right\} + \\
&2y_{BPCC} \frac{p_{vC}}{p_C} \left[ \frac{2p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vC}}{p_v} \frac{p_{vA}}{p_v} \frac{\beta}{1+3\beta} + \frac{p_{CC}}{4p_C} \frac{p_{vC}^2}{p_v^2} + \frac{2p_{vC}}{p_C} \frac{p_{vA}}{p_v} \left( \frac{p_{vv} + p_{vB}}{p_v} \right) \frac{\beta}{1+\beta} + \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \frac{p_{vC}}{p_C} \frac{\beta}{2+\beta} + \frac{p_{CC}}{p_C} \frac{p_{vA}^2}{p_v^2} \frac{\beta}{2+2\beta} \right] = \\
&2y_{BPCC} \frac{p_{vC}}{p_C} t_{12iv}.
\end{aligned}$$

Portanto, a taxa resultante para esta reação reação é:

$$taxa_{12} = p_{CC} \frac{p_{vC}}{p_C} [y_A (t_{8i} + 2t_{12iii}) + y_B (t_{8iii} + 2t_{12iv})]. \quad (4.35)$$

Com isto, podemos calcular os estados estacionários numericamente e comparar os resultados com as previsões de campo médio. A figura 4.4 mostra uma comparação entre a aproximação de campo médio e a aproximação de pares para uma rede inicialmente vazia. Vemos nesta figura que a aproximação de pares exibe uma transição contínua

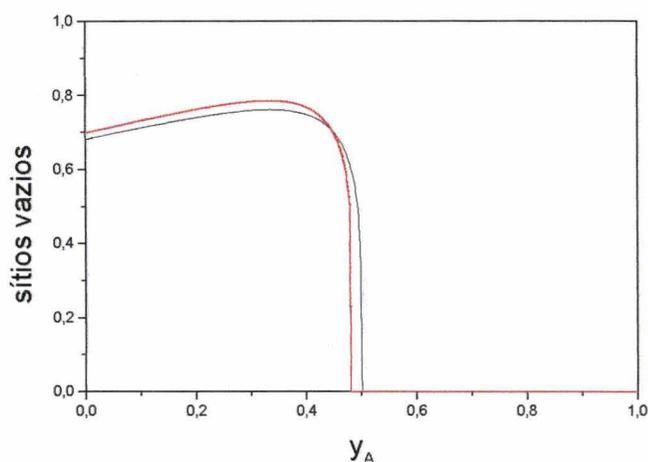


Figura 4.4: Concentrações de sítios vazios em função da taxa de deposição do monômero  $A$ . As curvas contínuas preta e vermelha representam, respectivamente, as previsões de campo médio e de pares. Aqui foram usados os valores  $\alpha = \beta = \gamma = 1$  e  $r = 0,5$ .

do estado reativo para o estado saturado de  $A$  em  $y_A = 0,487$  enquanto que através da aproximação de campo médio tal transição se dá exatamente em  $y_A = 0,5$ . Os valores utilizados para os parâmetros,  $\alpha = \beta = \gamma = 1$  e  $r = 0,5$ , correspondem à situação em que os monômeros  $B$  e  $C$  caem na rede com a mesma probabilidade e todos os pares de monômeros interagem igualmente entre si. Na figura 4.5 podemos observar que a janela reativa é alterada pelas diferentes condições iniciais da rede e das probabilidades de reação. A transição contínua do estado saturado de  $B$  ou  $C$  para a fase reativa se dá em  $y_A = 0,167$  (campo médio), e  $y_A = 0,191$  (pares); já a transição do estado reativo para a fase saturada de  $A$  também é uma transição contínua, que ocorre em  $y_A = 0,5$  (campo médio) enquanto

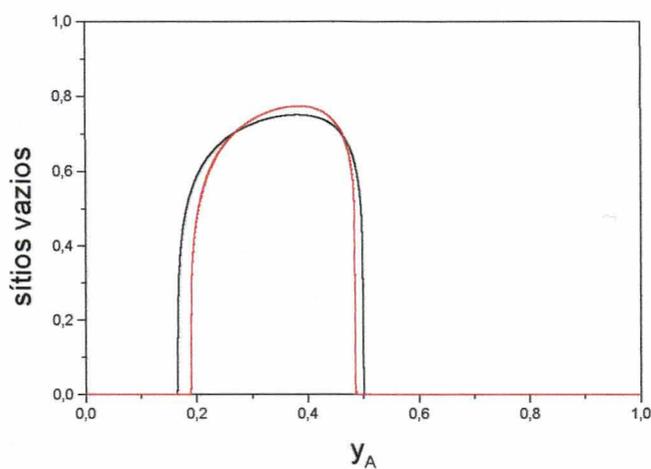


Figura 4.5: Concentrações de sítios vazios em função da taxa de deposição do monômero A. As curvas contínuas preta e vermelha representam, respectivamente, as previsões de campo médio e de pares. Aqui foram usados os valores  $\alpha = \beta = \gamma = 1$  e  $r = 0,5$ .

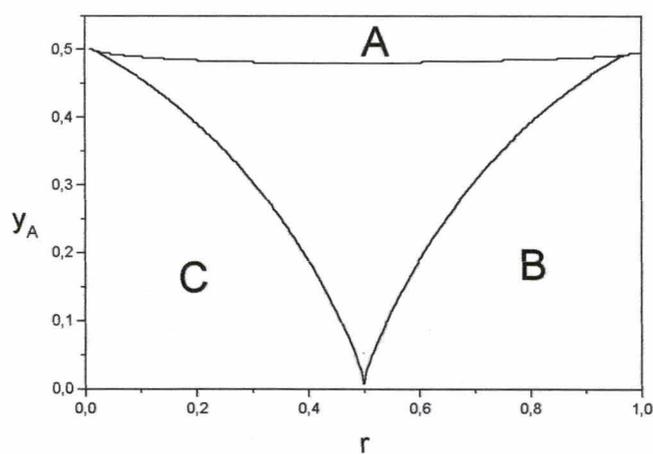


Figura 4.6: Diagrama de fases previsto pela aproximação de pares para uma rede quadrada inicialmente vazia, e  $\alpha = \beta = \gamma = 1$ ; A, B e C representam regiões saturadas de monômeros A, B e C, respectivamente. A região interna deste diagrama representa os estados estacionários reativos.

que a aproximação de pares 0,489. Finalmente, a figura 4.6 exhibe o diagrama de fases deste modelo e notamos que ele se parece muito com o previsto por campo médio. Este diagrama é semelhante<sup>1</sup> àquele determinado por Bassler e Browne [11, 12] que estudaram o modelo de três monômeros interagentes numa cadeia unidimensional. Em seu diagrama linhas de transições contínuas entre estados estacionários saturados e reativos são observadas. Usando a aproximação de tripletos eles encontraram uma pequena linha de transições descontínuas entre diferentes estados saturados.

Em nossos cálculos consideramos um estado como sendo reativo toda vez que a concentração de sítios vazios fosse maior ou igual a  $10^{-6}$ . Aqui a transição entre a fase saturada de  $A$  e fase reativa não se dá mais em  $y_A = 0,5$  mas depende do valor de  $r$  em questão.

---

<sup>1</sup>Apenas neste caso onde  $\alpha = \beta = \gamma = 1$ .

# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho foi estudado um modelo de reação em superfície catalítica envolvendo três monômeros distintos. Primeiramente foi considerado o caso onde dois deles são proibidos de reagirem entre si, tanto em uma quanto em duas dimensões. O tratamento analítico e numérico das equações de movimento nos permitiu determinar o diagrama de fases para os estados estacionários, onde foram observadas transições de fases cinéticas entre tais estados como sendo de primeira ordem. O diagrama de fases apresentou diversos estados estacionários reativos caracterizados por diferentes concentrações de monômeros  $B$  e  $C$ , concentrações estas dependentes dos parâmetros do modelo  $(\beta, r)$ . As aproximações de campo médio e de pares independentes utilizadas na descrição do sistema mostraram-se válidas sendo que a de pares descreve melhor os mecanismos de reação em vista das correlações existentes entre os sítios primeiros vizinhos. O comportamento do sistema apresentou-se, qualitativamente, o mesmo para a cadeia linear e para a rede quadrada. Para sabermos a real validade de nossas aproximações propomos, para trabalhos futuros, o estudo de tais sistemas utilizando-se simulações em computador, em vista de obtermos uma melhor compreensão de tais sistemas físicos. Além disso, podemos considerar outras situações de interesse, como dessorção espontânea das espécies reagentes, efeitos de difusão, além de estudos nas proximidades do ponto crítico para a determinação dos expoentes críticos e classes de universalidade.

Por fim, o estudo do sistema levando-se em conta a possibilidade de reação entre os três monômeros numa rede quadrada nos forneceu resultados semelhantes àqueles encontrados na literatura [11, 12] para uma rede unidimensional.

## Apêndice A

### Discussão adicional sobre a estabilidade das soluções

Vamos exemplificar a obtenção do limite de estabilidade na aproximação de pares do modelo tomando-se como exemplo o caso unidimensional. Primeiramente tomaremos o caso unidimensional de rede inicialmente vazia na aproximação de campo médio para o estado estacionário reativo. Neste caso  $\gamma^* = 0$  nas equações (2.24) e (2.25). Sabemos que na aproximação de campo médio, o estado reativo é caracterizado por  $p_A^* = 2 - \sqrt{2} = \Delta^*$  e  $\delta$  é dado pela equação (2.26) se  $y_A = 0,5$ .

Sobre a linha onde  $\delta = 0$  a matriz jacobiana é a seguinte:

$$J = \begin{bmatrix} -0,292893 & -0,292893 & 0 \\ -0,292893 & -0,292893 & 0 \\ -1,0857r + 0,54289 + 0,0214 \left(\frac{\beta-1}{\beta+1}\right) & -0,5r + 0,25 - 0,3921 \left(\frac{\beta-1}{\beta+1}\right) & -0,35355 \end{bmatrix},$$

cujos autovalores são  $\lambda_1 = 0$ ,  $\lambda_2 = -0,58578$  e  $\lambda_3 = -0,35355$ , que fornecem a estabilidade dos estados estacionários.

Consideremos agora um estado saturado de  $A$  e vamos analisar a estabilidade deste estado, porém usando a aproximação de pares. Neste caso  $p_{AA} = 1$ , e os demais pares são todos nulos. A matriz jacobiana pode ser escrita na forma

$$J = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 4y_A - 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2y_B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2y_C & 0 \\ -y_A & -y_A & -y_A & -3y_A & -3y_A & -3y_A & -2y_A \\ -y_B & -y_B & -y_B & -3y_B & -3y_B - y_A - y_C & y_A - 2y_B & -2y_B \\ -y_C & -y_C & -y_C & -3y_C & y_A - 2y_C & -3y_C - y_A - y_B & -2y_C \\ 0 & 0 & 0 & 0 & y_C - y_A & y_B - y_A & 0 \end{bmatrix},$$

com quatro autovalores nulos, um autovalor  $-(y_A + 1)$  e dois autovalores  $\lambda_{\pm} = -\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - 32y_A^2 + 32y_A}$ . Se impusermos a condição  $\lambda < 0$  obtemos que  $y_A > -1$  e  $y_A \neq 1/2$ , que parecem incoerentes com os resultados de campo médio. Estes resultados nos dizem que podemos obter uma fase saturada de  $A$ , estável, mesmo para valores de  $y_A$  abaixo de  $1/2$ . Na verdade esperaríamos que estes resultados fossem compatíveis com aqueles obtidos em campo médio. Para compreender esta dificuldade calculamos os autovetores correspondentes e analisamos os valores possíveis de suas componentes lembrando que tais componentes correspondem aos deslocamentos infinitesimais que são feitos em torno do ponto fixo num espaço de 7 dimensões. Assim sendo, este ponto é aquele com  $p_{AA} = 1$  e demais componentes nulas, de modo que os deslocamentos possíveis, isto é, aqueles que são compatíveis com as condições (2.29)-(2.31), e com a própria definição dos  $p_{ij}$ , devem ter desvios tais que  $\epsilon_{AA} < 0$ , e os demais desvios devem ser todos positivos. Para o autovalor zero as componentes do autovetor não nos dão nenhuma informação acerca dos valores de  $y_A$  e deveríamos analisar os termos de ordem superior na expansão. Para o autovalor  $-(y_A + 1)$  as componentes do autovetor fornecem um deslocamento para uma região do espaço que é não-física, e, portanto, trata-se de apenas uma solução matemática sem significado físico. Finalmente, para os autovalores  $\lambda_{\pm}$ , e escolhendo-se  $r = 0,5$ , isto é,  $B$  e  $C$  chegam com a mesma probabilidade, as componentes dos autovetores podem ser expressas em termos do deslocamento na direção de  $p_{AA}$  que como sabemos deve ser negativo; porém, uma inspeção de sinais nos mostra que os numeradores são todos positivos, e para que tenhamos os deslocamentos também positivos faz-se necessário que os denominadores sejam positivos. Por exemplo, para  $\lambda_+$  e  $r = 0,5$ , o deslocamento na direção de  $p_{vA}$  vale  $\epsilon_{AA} \left( -3 + \sqrt{1 - 32y_A^2 + 32y_A} \right) / (8y_A - 4)$ . Podemos notar que o primeiro termo entre parênteses é sempre negativo, que juntamente com o sinal de  $\epsilon_{AA}$  nos dá um numerador

positivo, como mencionado. Como devemos ter  $\epsilon_{vA} > 0 \Rightarrow 8y_A - 4 > 0 \Rightarrow y_A > 1/2$ , como era esperado.

Portanto, a análise de estabilidade do sistema, usando a aproximação de pares, pode ser feita estudando-se os sinais das componentes dos autovetores da matriz jacobiana, que nos dão os deslocamentos em torno dos pontos fixos que representam os estados estacionários do sistema.

## Apêndice B

# Reação de dois monômeros na presença de um terceiro não reagente

Agora vamos considerar o caso<sup>1</sup> em que existem dois monômeros que irão reagir na presença de um terceiro que não reage com nenhum dos outros dois. Com isto, esperamos explicar melhor a razão dos resultados obtidos nos capítulos 2 e 3 para o caso em que  $\beta = 0$ . Lembremos de que naquele modelo  $B$  e  $C$  podem reagir com  $A$  o que nos obriga a tomarmos  $\beta \neq 0$ , já que se assim não fosse estaríamos dizendo que  $A$  e  $B$  não reagem; basta lembrar da definição que foi dada a  $\beta$ . Se agora impusermos a condição de que  $A$  e  $B$  não podem reagir, então devemos ter uma nova equação para a densidade de  $B$ , a saber

$$\frac{dp_B}{dt} = y_B p_v, \quad (\text{B.1})$$

sendo que a adsorção de  $B$  é garantida se o sítio em que ele chegar estiver vazio e se nenhuma outra condição for considerada. Uma comparação desta expressão com a equação (2.11) nos permite concluir que este não é um caso particular daquele. Assim sendo, ao invés de interpretarmos o caso  $\beta = 0$  como  $A$  não reagindo com  $B$ , devemos tratá-lo como sendo um caso onde a probabilidade de  $A$  reagir com  $B$  é muito menor que a probabilidade de  $A$  reagir com  $C$  ( $\beta \ll 1$ ). Além disto, a própria equação que descreve o comportamento da densidade de monômeros  $C$  fica modificada. Na figura B.1 mostramos as concentrações dos monômeros para os estados estacionários quando  $B$  é depositado juntamente com  $C$  e  $A$  e a única reação que ocorre é entre  $A$  e  $C$ . Notamos que agora o estado reativo que ocorria

---

<sup>1</sup>Vamos usar apenas a aproximação de campo médio em uma dimensão.

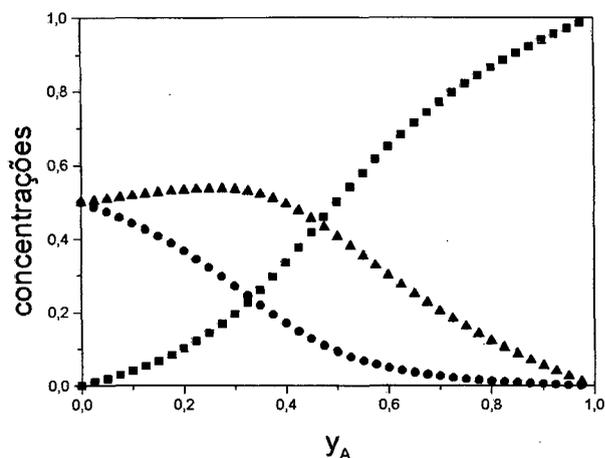


Figura B.1: Estados estacionários para dois monômeros reagentes ( $A$  e  $C$ ) na presença de um outro monômero que não reage  $B$ . Aqui,  $B$  e  $C$  possuem a mesma probabilidade de adsorção ( $r = 0,5$ ), e as curvas representadas por quadrados, triângulos e círculos descrevem o comportamento das densidades estacionárias de  $A$ ,  $B$  e  $C$ , respectivamente.

para  $y_A = 0,5$  desaparece. Entretanto podemos verificar que se  $r \rightarrow 0$  ( $y_B \rightarrow 0$ ), esse modelo torna-se essencialmente o modelo de dois monômeros, como podemos observar na figura B.2. Muitas vezes esperamos que certos modelos sejam um caso particular de outros quando tomamos o limite de algumas grandezas envolvidas, mas em geral isto deve ser feito com muito cuidado. Concluimos, assim, que o simples fato de tomarmos um parâmetro infinitamente pequeno ou exatamente zero nos leva a modelos fisicamente distintos.

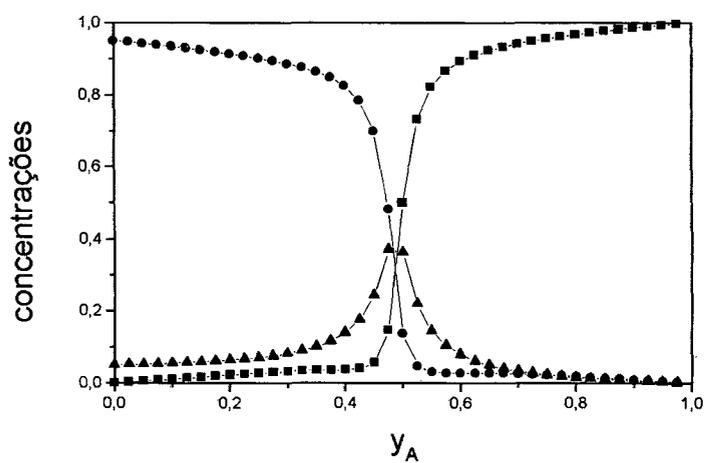


Figura B.2: Neste diagrama, as densidades estacionárias dos monômeros  $A$ ,  $B$  e  $C$  são plotadas em função da taxa de adsorção de  $A$  para o caso em que a taxa de adsorção de  $B$  é pequena ( $r = 0,05$ ). Como podemos observar, o comportamento destas tende àquele mostrado na figura 2.2.

# Bibliografia

- [1] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, second edition, University of Pennsylvania, John Wiley & Sons (1985).
- [2] A. J. Pointon, *An Introduction to Statistical Physics for Students*, Longmans, Green and Co Ltd, College of Technology, Portsmouth (1967).
- [3] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*, Wiley Interscience, New York (1977).
- [4] R. M. Ziff, E. Gulari, and Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2553 (1986).
- [5] R. Dickman, *Phys. Rev. A* **34**, 4246 (1986).
- [6] A. G. Dickman, B. C. S. Grandi, W. Figueiredo, and R. Dickman, submetido a *Phys. Rev. E*.
- [7] P. L. Krapivisky, *Phys. Rev. A* **45**, 1067 (1992).
- [8] K. Kawasaki, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green, vol 2, Academic, London (1972).
- [9] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [10] B. J. Brosilow, and R. M. Ziff, *Phys. Rev. A* **46**, 4534 (1992).
- [11] K. E. Bassler, and D. A. Browne, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4094 (1996).
- [12] K. E. Bassler, and D. A. Browne, *Phys. Rev. E* **55**, 5225 (1997).
- [13] W. P. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).

- [14] J. Cortes, H. Puschmann and E. Valencia, *J. Chem. Phys.* **106**, 1467 (1997).
- [15] T. Aukrust, D. A. Browne, and I. Webman, *Phys. Rev. A*, **41**, 5294 (1990).
- [16] G. C. Bond, *Principles of Catalysis*, edited by W. Haffer and Sons LTD, Cambridge, Revised Second Edition, Monographs for Teachers, Number 7 (1972).