

Descrição de Processos de Dessorção Térmica por Monte Carlo Dinâmico

Sieghard Weinketz

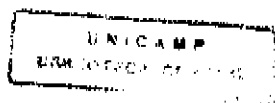
Orientador: Prof Dr Guillermo Gerardo Cabrera

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Sieghard Weinketz e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 13 de novembro de 1996

Guillermo Cabrera

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin' da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências - Outubro de 1996



PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
SIEGHARD WEINKETZ

DATA: 25 / 10 / 96

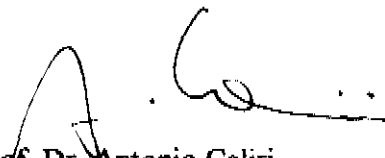
BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzún (Orientador)




- Prof. Dr. Mário José de Oliveira



- Prof. Dr. Antonio Caliri



- Prof. Dr. Alex Antonelli



- Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

An meinen Vater, Peter Weinketz.

*Me pediram para deixar de lado toda a tristeza,
pra só trazer alegrias,
e não falar em pobreza.
É mais, prometeram que se eu cantasse feliz,
agradava com certeza.
Eu que não posso enganar,
misturo tudo o que digo,
canto sem competidor,
partindo da natureza do lugar onde eu nasci.
Faço versos com clareza, rima, belo e tristeza,
não separo dor do amor,
deixo claro que a firmeza do meu canto
vem da certeza que tenho,
de que o poder que cresce sobre a pobreza
e faz dos fracos riqueza
foi que me fez cantador.*

Geraldo Vandré, in **Terra Plana**

Índice

Índice	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Publicações relacionadas	ix
1 Introdução	1
1.1 Processos básicos de dessorção, adsorção e difusão - Isotermas	2
1.2 Dessorção a Temperatura Programada - Descrição convencional	5
1.2.a Análise de espectros de primeira e segunda ordens	7
1.2.b Análise de espectros complexos	10
1.3 Modelos de Gás-de-Rede	12
1.4 Formalismo da Equação Mestra	14
1.5 Simulações Monte Carlo de processos de dessorção térmica	16
1.6 Procedimento de Monte Carlo Dinâmico	17
1.7 Objetivos deste trabalho	19
2 Gás de Langmuir não interagente - Dessorção recombinativa	20
2.1 Processo de Poisson: Conexão com a equação de Polanyi Wigner	21
2.1.a Processo de primeira ordem	22

2.1.b	Processo de segunda ordem	23
2.2	Simulação numérica de segunda ordem	24
2.3	Distribuição não aleatória dos adsorbatos - Difusão lenta	29
3	Dessorção térmica de uma espécie diatômica com interações entre os adsorbatos	31
3.1	Modelo de dessorção recombinativa e procedimento Monte Carlo	32
3.2	Aproximações de blocos para a ordem local e cinética de dessorção	37
3.3	Resultados numéricos para as probabilidades de pares - Comparação entre os dois métodos	40
3.4	Espectros de Dessorção a Temperatura Programada	49
3.5	Caso atrativo - Estreitamento dos espectros de dessorção	52
4	Conclusões e comentários finais	57
A	Método de Monte Carlo e algoritmo de Metropolis	60
B	Processos de Poisson	65
C	O Método de Variação de Blocos	69
C.1	Aproximação de campo médio	70
C.2	Cadeia unidimensional - Solução exata	72
C.3	Aproximação de Bethe-Peierls ou <i>quasi-química</i>	74
C.4	Aproximação C_1	76
C.5	Aproximação C_2	82
	Referências	a
	Lista de Figuras	h
	Lista de Tabelas	j

Agradecimentos

Ao Professor Guillermo Gerardo Cabrera, pela orientação e pela oportunidade de realizar este trabalho;

A Alejandro Leopoldo Cabrera, pela introdução ao tema da cinética de dessorção térmica e à ciência de superfícies, e ao Dr Hannibal Hamlin Madden, Jr, por um pouco da sua experiência em ciência de superfícies e métodos numéricos que conseguiu me transmitir;

A Roberto Eugenio Lagos (Bob Lakes) pela velha amizade, pelos *whiskies* e pelas cervejas, pelas nossas conversas sobre Física, sobre a vida e sobre a Califórnia;

Ao meu *quasi*-irmão-mais-velho, Gerald Weber (Geraldo), e a Ana Maria de Paula (A ninha), por muitas dicas e “sacadas” práticas, por muito do apoio que me deram, e também pelos muitos momentos agradáveis ao longo deste percurso;

A Marco Aurélio Boselli (Marquinho), Márcio Franco Bettega (Big Broda), Andréa Pozetti Spina (Déia) e Maria Cristina Sanches (Cristininha), pelos muitos momentos agradáveis e pela amizade constante que sempre conseguimos manter;

À Alessandra Abdala Ribeiro (Danda) e à Miriam Abdala, meus grandes amores, pelo carinho que sempre tiveram comigo;

Ao Eduardo Perez Novaes de Sá, Marcelo Terra Cunha, Daniel Jonathan, Alessandro Paulo Servio de Moura, e também ao Luís Prado Jr, Alberto de Jesus Lemos, e finalmente ao meu querido “filho desnaturado” Júlio Santiago Espinoza, pela companhia de sala ou das vizinhanças, mas principalmente pelos “bate-papos” de física, ciência, artes e computação;

Aos amigos de todas as horas: Luís Guilherme de Carvalho Rêgo (Willy McRegan), Evaldo Ribeiro, Marcos “Boyolla” Gomes Eleutério da Luz, Marcos “Cabrinha” Araújo Silva, Túlio Oliveira de Carvalho (Caius Tullius), Leandro Hostalácio Freire

de Andrade, João Guilherme Nogueira Matias, Cristóvão Renato Moraes Rincoski, José (Zé) Bohlend Filho, Antônio José Silva Oliveira (Professor Oliveira), Ivan Ferreira da Costa e Bernardo de Assunção Mello, Zolacir Trindade de Oliveira Jr (Zôla), Juan Carlos Paredes, pela época da APGE e do *Journal da APGE*, do *Bar das Cozinhas*, e da convivência em república, e pela presença sempre constante.

À Priscilla, por todo o apoio, paciência e amor que tem tido para mim;

Ao Centro de Computação do IFGW, particularmente ao Sidney e ao Chiquito, por manter o sistema funcionando de forma eficiente, e pela ajuda em algumas horas críticas.

À Biblioteca do IFGW, à Biblioteca do Instituto de Química e à Coordenadoria de Pós-Graduação do IFGW pelo apoio constantes;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao Fundo de Apoio ao Ensino e Pesquisa - FAEP (UNICAMP), pelo financiamento principal deste trabalho.

Resumo

A dessorção térmica de moléculas diatômicas simples a partir de superfícies sólidas (metálicas) é descrita como um Processo de Poisson em um modelo de gás-de-rede com dois processos básicos (locais): dessorção de pares e difusão superficial, e tratada dentro de um procedimento de Monte Carlo Dinâmico (dependente do tempo). A partir das regras estocásticas é possível se mostrar que a cinética de dessorção depende diretamente da *ordem local* dos adsorbatos. Portanto, com uma descrição apropriada do ordenamento local, e no limite de difusão rápida com respeito à dessorção, a simulação Monte Carlo pode ser ‘substituída’ por um formalismo de equações diferenciais.

Na ausência de interações entre os adsorbatos, o limite de difusão rápida significa que os adsorbatos estão aleatoriamente distribuídos e pode ser mostrada uma equivalência à equação diferencial de Polanyi-Wigner de segunda ordem para dessorção. Por outro lado, quando são incluídas interações a primeiros e segundos vizinhos entre os adsorbatos, a ordem local pode ser muito bem aproximada pela aproximação C_2 do Método de Variação de Blocos de Kikuchi, e da qual pode ser derivado um procedimento de equações diferenciais com fatores de forma autoconsistentemente encontrados, reproduzindo bastante bem os espectros de Dessorção a Temperatura Programada obtidos pela simulação.

Abstract

Dynamic Monte Carlo description of thermal desorption processes

The thermal desorption of simple diatomic molecules from solid (metallic) surfaces is described as a heterogeneous Poisson Process in a lattice-gas model with two basic (local) processes: pair desorption and surface diffusion, and treated within a Dynamic (time-dependent) Monte Carlo procedure. From the stochastic rules it can be shown that the desorption kinetics depends directly on the *local order* of the adsorbates. Therefore, with an appropriate description of the local order, in the limit of fast diffusion with respect to desorption, the Monte Carlo simulations can be ‘substituted’ by a differential equation formalism.

In the absence of energetic interactions between the adsorbates, the limit of fast diffusion means that the adsorbates are randomly disordered and an equivalence can be found to the Polanyi-Wigner second-order differential equation for desorption. On the other hand, when including nearest and next-nearest neighbour interactions between the adsorbates, the local order can be well approximated by the C_2 approximation of Kikuchi’s Cluster-Variation Method, and from which a differential equation procedure with self-consistently found structure forms can be derived, reproducing well the Temperature-Programmed Desorption spectra obtained by the simulation.

Publicações relacionadas

Este trabalho resultou nas seguintes publicações:

- S. Weinketz, *Dynamic Monte Carlo description of thermal desorption processes*, Journal of Chemical Physics **101** (2), pp 1632-37, Julho 1994.
- S. Weinketz e G. G. Cabrera, *Adsorbate order-disorder effects on recombinative thermal desorption: Equivalence between Dynamic Monte Carlo simulations and self-consistent cluster approximations*, Journal of Chemical Physics, accito para publicação, Outubro 1996.
- A. L. Cabrera, S. Weinketz, G. G. Cabrera e G. Marshall, *Simulation of hydrogen thermal desorption from transition metals using a multiple-site hopping model*, Surface Science **317** (1/2), pp 275-79, Setembro 1994.

Capítulo 1

Introdução

A Espectroscopia de Dessorção Térmica (ou Dessorção a Temperatura Programada) é um dos métodos experimentais básicos para se caracterizar a interação das espécies adsorvidas (*adsorbatos*) em uma superfície sólida, fornecendo informações sobre as energias de ativação, taxas de transição e a ordem de reação dos diferentes processos locais (microscópicos) envolvidos (Menzel 1975). A dessorção térmica pode ser vista como uma reação em que os átomos ou moléculas adsorvidos se ‘desligam’ da superfície, de forma individual ou recombinativa, e passam à fase gasosa, e o que o método experimental tenta medir é a dependência da taxa de dessorção com a temperatura, que pode variar de forma programada com o tempo, bombeando-se o gás dessorvido para evitar a re-adsorção. O espectro experimental é, entretanto, um resultado macroscópico e a sua interpretação depende de uma descrição teórica consistente que possa explicar as particularidades dos resultados experimentais (Schmidt 1975, Gasser 1987). Esta descrição deve levar em conta que o processo macroscópico é um fenômeno coletivo em que os vários processos atuam simultaneamente, coletiva ou competitivamente, como a dessorção propriamente dita, re-adsorção a partir da fase gasosa, difusão superficial, difusão subsuperficial, reconstrução da superfície devido à presença de adsorbatos, adsorção e dessorção via estados precursores, etc, cada um com a sua escala de tempo e dependências energética e térmica próprios, levando-se em conta fatores como a heterogeneidade dos sítios da superfície, interações repulsivas ou atrativas entre os adsorbatos, etc.

Apesar de toda a complexidade e dificuldade de interpretação envolvidos, a impor-

tância da Espectroscopia de Dessorção Térmica está em que ela é uma medida direta da cinética de dessorção e de como esta pode variar em função da temperatura ou cobertura da superfície. Por outro lado, ela não permite nenhum conhecimento sobre a estrutura geométrica da reação ou o ordenamento dos adsorbatos, e portanto deve ser complementada por outros métodos experimentais como cristalografia, para a determinação da estrutura cristalina do sólido, Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED - *Low Energy Electron Diffraction*) (Bauer 1975, Gasser 1987) ou Difração Dinâmica de Elétrons de Baixa Energia (DLEED - *Dynamic Low Energy Electron Diffraction*) (Heinz 1995), para a identificação de padrões de ordenamento dos adsorbatos, o que também pode ser visto de forma mais direta pela Microscopia de Varredura de Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*). Assim, a ‘descrição teórica consistente’ procurada deve ser tal que possa descrever não somente a variação do número de adsorbatos na superfície, mas também os aspectos geométricos e estruturais como o seu ordenamento, os detalhes da reação, a sua dependência térmica e energética, etc.

De um modo geral, o interesse básico no estudo e modelamento dos processo de dessorção térmica está em que estes são um caso particular de reações de superfície (Laidler 1987, Atkins 1994), como por exemplo o caso da catálise heterogênea em metais (Boudart 1975). Esta última representa atualmente uma área de grande interesse tanto científico como tecnológico, e portanto toda a metodologia teórica e experimental utilizada para a dessorção é diretamente estendível para o estudo de processos de catálise.

1.1 Processos básicos de dessorção, adsorção e difusão - Isotermas

Os processos de dessorção e adsorção são os dois sentidos de uma reação química convencional em que um dos componentes é a própria superfície sólida. O caso mais simples é aquele em que um átomo ou molécula de um gás A se liga a um sítio individual da superfície sem a ocorrência de dissociação (Laidler 1987),

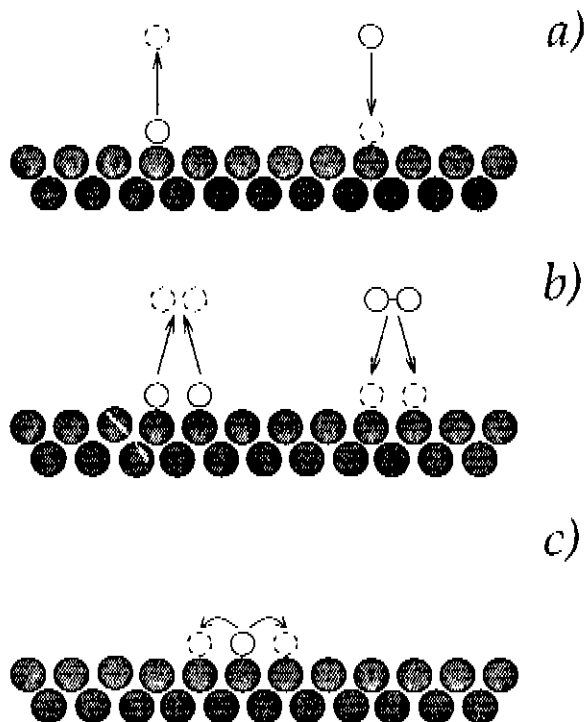
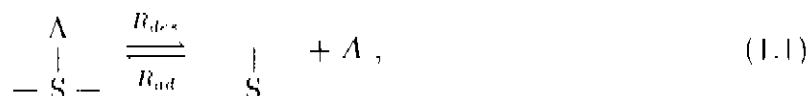


Figura 1.1: Processos básicos de superfícies: **(a)** dessorção e adsorção simples, **(b)** dessorção recombinativa e adsorção dissociativa, **(c)** difusão superficial (Kreuzer 1990, 1992).



onde S representa o sítio da superfície, e R_{des} e R_{ad} são, respectivamente, as *taxas de reação* para dessorção e adsorção (Fig. 1.1.a). Aqui se assume que o estado adsorvido é uma adsorção química, ou *quimissorção*, envolvendo energias de reação da ordem de 1 eV, em contraposição à adsorção física (fisissorção) ou adsorção de van der Waals, com energias da ordem de 0,2 eV. As taxas R_{des} e R_{ad} são definidas como a variação temporal da *cobertura da superfície* θ (a fração de sítios ocupados da superfície), e no caso ideal (Langmuir) são dadas por

$$\begin{aligned} R_{des} &= -d\theta^{(-)}/dt = K_{des}\theta \\ R_{ad} &= d\theta^{(+)} /dt = K_{ad}[A](1 - \theta), \end{aligned}$$

onde t é o tempo, $[A]$ é a concentração do gás A , e K_{ad} e K_{des} são termos dependentes somente da temperatura. Na situação de equilíbrio, à temperatura constante,

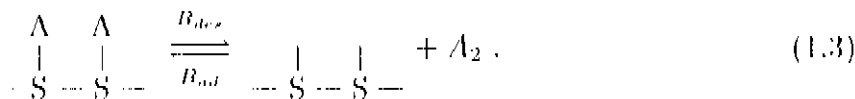
$$R_{ad} = R_{des} ,$$

e portanto,

$$\theta = \frac{K_{ad}[A]}{K_{des} + K_{ad}[A]} = \frac{1}{1 + K_{des}/(K_{ad}[A])} . \quad (1.2)$$

Esta é a *Isoterma Simples de Langmuir* (Laidler 1987).

Outro caso de interesse é aquele em que uma molécula binária (na fase gasosa) A_2 é adsorvida dissociando-se em dois átomos A , cada um ligado a um sítio da superfície. Esta é chamada de *adsorção dissociativa* e o seu processo inverso de *desorção recombinativa* (Fig. 1.1.b). Em notação de reação,



As taxas de reação, tomando-se uma situação aleatoriamente desordenada para a cobertura, agora são

$$\begin{aligned} R_{des} &= -d\theta^{(-)}/dt = K_{des}\theta^2 \\ R_{ad} &= d\theta^{(+)}/dt = K_{ad}[A](1 - \theta)^2 , \end{aligned}$$

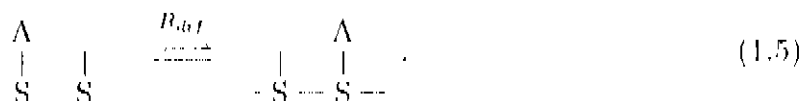
o que no equilíbrio resulta em

$$\theta = \frac{\sqrt{K_{ad}[A]/K_{des}}}{1 + \sqrt{K_{ad}[A]/K_{des}}} . \quad (1.4)$$

As isotermas (1.2) e (1.4) apresentadas acima fornecem assinaturas bastante distintas dos dois tipos de processos, mas a informação permitida por elas é limitada à razão

K_{des}/K_{ad} (em função da temperatura). Por outro lado, apesar de serem aproximadamente corretas em alguns casos como, por exemplo, a adsorção dissociativa de hidrogênio (H_2) em metais como Ni ou Co, os processos acima são em geral muito idealizados, assumindo que todos os sítios são equivalentes para adsorção ou dessorção, ou ainda que K_{ad} e K_{des} são independentes de θ , $[A]$ e t .

Paralelamente aos processos de dessorção e adsorção, a *difusão superficial* permite a ‘redistribuição’ dos adsorbatos pelos sítios da superfície. Do mesmo modo que os casos acima, o processo local de difusão é uma reação química em que um adsorbato rompe a sua ligação com um sítio da superfície, religando-se a um sítio vizinho (Fig. 1.1.c),



No caso geral da difusão de adsorbatos sobre superfícies metálicas, a difusão é muito mais rápida do que os outros processos envolvidos (Comer 1990), mantendo a densidade de adsorbatos uniforme ao longo da superfície em uma situação de *quasi-equilíbrio*. Por outro lado, de um ponto de vista local, a difusão mantém a *ordem local* dos adsorbatos, e atua competitiva ou cooperativamente com a dessorção e adsorção.

1.2 Dessorção a Temperatura Programada - Descrição convencional

A partir de uma formulação de cinética química, a taxa de dessorção térmica é convencionalmente descrita por uma equação de Polanyi-Wigner (Redhead 1962, Adams 1974, Gasser 1987),

$$R_{des} = -\frac{d\theta}{dt} = K_{des}(\theta, T) \theta^m = k_{des} \exp(-E_{des}/k_B T) \theta^m, \quad (1.6)$$

onde k_{des} é o *pré-fator exponencial*, E_{des} é a *energia de ativação* para a dessorção, m é a ordem da reação, k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 0,8617 \cdot 10^{-4}$ eV/K), T é a

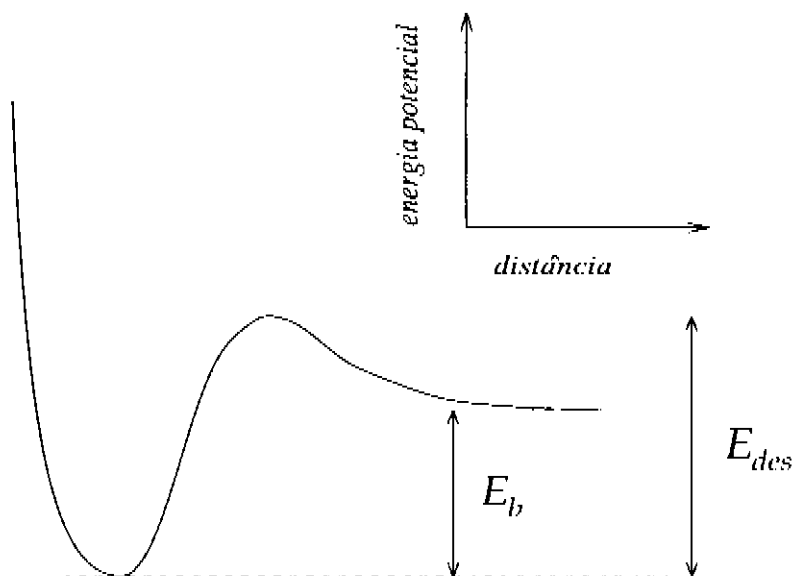


Figura 1.2: Diagrama esquemático da barreira potencial para o processo de dessorção, onde E_{des} é a energia de ativação do processo e E_b a energia de ligação da molécula adsorvida. Quando E_{des} e E_b são iguais, o processo de dessorção é dito *não ativado* (Gasser 1987).

temperatura absoluta e t é o tempo. A equação acima assume que a taxa de dessorção depende diretamente da temperatura através do fator de Arrhenius, $\exp(-E_{des}/k_B T)$, como é usual em cinética de processos químicos (Laidler 1987, Atkins 1994). Dentro desta descrição, a energia de ativação é a ‘barreira energética’ que deve ser superada para que a reação ocorra (Fig. 1.2), e o termo exponencial é a probabilidade de isto ocorrer, tal como dada pela função de partição do sistema. O fator pré exponencial pode ser entendido como a ‘frequência de tentativas’ para que a reação ocorra, e a ordem da reação indica principalmente a estequiometria e geometria da reação. A equação acima é empírica, apesar da forma $k \exp(-E/k_B T)$ das taxas de reação ser derivável a partir de considerações de física estatística dentro da *Teoria do Estado de Transição*, no caso de reações moleculares simples (Laidler 1987). Por outro lado, os parâmetros k_{des} , E_{des} e m somente são constantes em casos especiais, e sua dependência geral com θ e T deve ser obtida da comparação da Eq. (1.6) com resultados experimentais.

Um dos métodos experimentais básicos para se estudar a cinética de dessorção é a

Dessorção a Temperatura Programada (TPD - *Temperature Programmed Desorption*), em que a dessorção é realizada variando-se a temperatura como uma função pré-definida do tempo e evacuando-se o gás dessorvido para se evitar a re-adsorção (Ehrlich 1961, Menzel 1975, Casser 1987). A taxa de dessorção R_{des} é então medida como estando relacionada à pressão p do gás dentro da câmara de vácuo (Taylor e Weinberg 1978),

$$\frac{dp}{dt} = \kappa R_{des} - p/\tau ,$$

onde κ é uma constante de proporcionalidade e τ é o tempo de permanência de uma molécula na câmara (tempo de bombeamento). A forma mais utilizada para o programa de temperatura é

$$T = T_0 + \beta t . \quad (1.7)$$

onde T_0 é a temperatura inicial e β a taxa de avanço da temperatura¹. A cobertura inicial é dada por θ_0 . Assim, com uma escolha adequada dos parâmetros experimentais, a re-adsorção pode ser ignorada e a taxa de dessorção é obtida como sendo diretamente proporcional à pressão, e as Eqs. (1.6) e (1.7) devem ser suficientes para a descrição da cinética de dessorção.

1.2.a Análise de espectros de primeira e segunda ordens

Os casos mais simples dentro desta descrição ocorrem quando E_{des} , k_{des} e m são constantes, independentes de θ e T , com $m = 1$ (dessorção de primeira ordem) ou $m = 2$ (dessorção de segunda ordem). Aqui é fácil de se reconhecer uma associação direta entre a eq. (1.6) de primeira ordem e a dessorção simples no caso idealizado (1.1), por um lado, e o caso de segunda ordem e a dessorção recombinativa (1.3), por outro, ignorando-se outros processos cinéticos (estados precursores, sítios de adsorção diferenciados, etc), e implicando também que a interação entre os adsorbatos deve ser nula ou desprezível, como indicado pela invariância de E_{des} com θ . Isto limita em muito a aplicabilidade dos casos acima a sistemas reais muito específicos, ou a situações de cobertura muito baixa mas,

¹O símbolo β utilizado aqui vem da literatura experimental em dessorção térmica (Menzel 1975) - não deve ser confundido com o termo $\beta = 1/k_B T$ usual em Física Estatística.

por outro lado, a análise de espectros de dessorção térmica em termos dos processos de primeira e segunda ordens acima pode resultar em um entendimento qualitativo bastante útil. Os espectros de dessorção térmica de primeira ($m = 1$) e segunda ($m = 2$) ordens estão exemplificados nas Figs. 1.3-a e 1.3-b, respectivamente, com $k_{des} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_{des} = 1,085 \text{ eV/molécula}$,² $\beta = 5 \text{ K/s}$, $T_0 = 300 \text{ K}$ e $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$ (Chan *et al* 1978), e onde as Eqs. (1.6) e (1.7) foram integradas numericamente com um procedimento de Runge-Kutta de quarta ordem com passo adaptativo [subrotinas **rkqc** e **rk4** de Press *et al* (1986,1992)].

As figuras mostram a diferença de comportamento básico entre os dois casos: nos espectros de primeira ordem a temperatura do máximo de dessorção é invariante com a cobertura, e as curvas são assimétricas em relação ao máximo, enquanto que nos espectros de segunda ordem o máximo de dessorção se desloca para a esquerda com cobertura inicial crescente e as curvas têm uma forma aproximadamente ‘gaussiana’. Isto se deve à diferença nas geometrias dos dois tipos de dessorção, como expressa pelas dependências θ e θ^2 na equação de Polanyi-Wigner. A terminação ‘abrupta’ do espectro de dessorção no caso de primeira ordem ocorre quando, após o máximo de dessorção, o fator $\exp(-E_{des}/k_B T)$ começa a se tornar muito grande para permitir que a população decrescente de adsorbatos possa ‘sobreviver’ na superfície. No caso de segunda ordem a dessorção se processa com pares de adsorbatos em sítios próximos, e em coberturas maiores ocorre um número maior de pares para dessorção, e portanto o máximo de dessorção pode ocorrer a uma temperatura menor; a baixas coberturas os adsorbatos se afastam e a probabilidade de dessorção é menor, exigindo uma faixa de temperatura maior para se completar.

Em uma análise quantitativa dos casos ideais acima, Redhead (1962) mostrou que a temperatura T_p em que ocorre o máximo da taxa de dessorção se relaciona com os parâmetros cinéticos e experimentais para os processos de primeira e segunda ordens como

²1 eV/molécula = 23,05 kcal/mol.

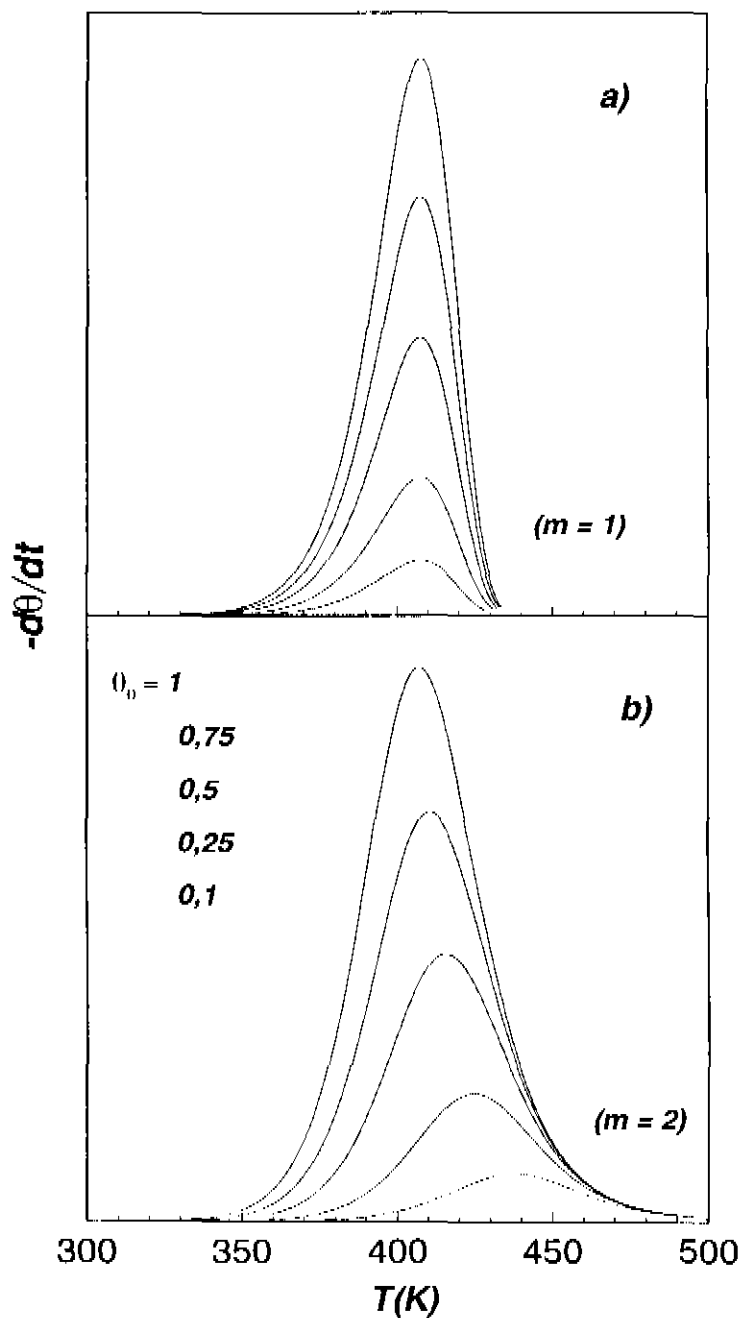


Figura 1.3: Exemplos de espectros de Dessorção a Temperatura Programada de primeira ($m = 1$) (a) e segunda ($m = 2$) (b) ordens, com $k_{des} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_{des} = 1,085 \text{ eV/molécula}$, $\beta = 5 \text{ K/s}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, e coberturas iniciais $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$ (seqüência das curvas de cima para baixo).

$$E_{des}^{(1)}/k_B T_p^2 = \left(k_{des}^{(1)}/\beta\right) \exp\left(-E_{des}^{(1)}/k_B T_p\right), \quad m = 1, \quad (1.8.a)$$

$$E_{des}^{(2)}/k_B T_p^2 \simeq \left(k_{des}^{(2)}\theta_0/\beta\right) \exp\left(-E_{des}^{(2)}/k_B T_p\right), \quad m = 2. \quad (1.8.b)$$

No caso de primeira ordem, E_{des} pode ser obtido medindo-se T_p para diferentes valores de β , utilizando-se um valor pré-definido para k_{des} , ou então utilizando-se a expressão

$$2 + E_{des}^{(1)}/k_B T_p = d(\ln \beta)/d(\ln T_p),$$

obtendo-se k_{des} com a ajuda de (1.8.a). No caso de segunda ordem, $E_{des}^{(2)}$ pode ser obtido diretamente como a inclinação do gráfico $k_B \ln(\theta_0 T_p^2) \times 1/T_p$. A análise de Redhead depende, entretanto, de uma série de medidas variando-se β ao longo de várias ordens de grandeza, o que freqüentemente cai em sérias limitações da precisão experimental para β muito pequeno ou muito grande. Esta análise foi estendida por Chan *et al* (1978), permitindo a determinação de E_{des} e k_{des} a partir de um único espectro de dessorção (θ_0 , T_0 , β), utilizando-se os valores medidos de T_p e da largura do espectro de dessorção, mas ainda dentro de suposição de uma ordem m bem definida.

1.2.b Análise de espectros complexos

As análises acima foram feitas a partir de uma suposição de E_{des} , k_{des} e m constantes, com $m = 1$ ou 2, resultando em espectros de dessorção térmica de um único pico (máximo), como mostrados na Fig. 1.3. Entretanto, as descrições de primeira e segunda ordem acima são 'aplicáveis' apenas a um número muito restrito de espectros 'reais',³ ou então a situações limite como baixas ou altas coberturas. Uma correspondência melhor pode ser obtida com correções devido ao efeito da taxa de bombeamento sobre o espectro de dessorção (Chan e Weinberg 1978), ou com a inclusão de *estudos precursores* na cinética de dessorção (Gorte e Schmidt 1978, Gasser 1987), mas este tipo de correções

³Por exemplo, Cl sobre W(100), CO sobre Ni(110) ou Pt(110), Xe sobre W(111), N₂ sobre Pt (Chan *et al* 1978, Gasser 1987).

não permite a descrição de espectros complexos com muitos picos. Uma análise simplista foi feita durante muito tempo considerando-se os espectros de muitos picos como uma sobreposição de diferentes espectros de primeira ou segunda ordem, cada qual indicando um estado de adsorção com energia de ativação própria. De fato, uma interpretação em termos de sítios de dessorção diferenciados pode estar correta, dada a complexidade que pode estar presente na cinética de dessorção, mas não deve ser uma explicação geral para os sistemas de dessorção simples. Basicamente a partir da comparação entre resultados de LEED e Dessorção a Temperatura Programada obtiveram-se evidências de que o *aparecimento de muitos picos em espectros de dessorção com altas coberturas iniciais se devia principalmente à interação entre os adsorbatos*, resultando em variações da energia de ativação para a dessorção, o que também foi confirmado com modelos de gás-de-rede (uma discussão mais completa está feita nas seções 1.3 e 3.4), descartando-se a hipótese de sítios de adsorção diferenciados (Adams 1974, Menzel 1975, p 115).

Considerando-se agora que E_{des} e k_{des} podem depender da cobertura θ , as análises de Redhead e Chan *et al* têm pouco valor prático. A análise de Taylor e Weinberg (1978), por outro lado, assume esta dependência *a priori*, utilizando

$$E_{des}(\theta) = - \left. \frac{d \ln(R_{des}/\theta)}{d(1/k_B T)} \right|_{\theta},$$

$$k_{des}(\theta) = \lim_{T \rightarrow \infty} R_{des}/\theta,$$

assumindo $m = 1$ ou 2 , e obtendo as dependências acima a partir da análise de vários espectros de dessorção, independentemente dos parâmetros experimentais β , T_0 e θ_0 . Uma energia de ativação dependente da cobertura tem sentido físico, devido às contribuições dos adsorbatos da vizinhança próxima na energia de ativação, mas a análise de Taylor e Weinberg parte do pressuposto de uma ordem de reação *inteira* definida, o que só tem sentido quando os adsorbatos estão aleatoriamente distribuídos ao longo dos sítios de dessorção, o que somente ocorre na ausência de interações laterais. No Método das Isosteras de Falconer e Madix (1977), ao contrário, a análise é feita considerando-se tanto a energia de ativação E_{des} como a ordem de reação m dependentes da cobertura, e mantendo-se o pré-fator k_{des} constante.

As diferentes análises apresentadas acima permitem concluir que a equação de Polanyi-Wigner (1.6) é demasiado ‘aberta’ para permitir uma única parametrização de espectros de dessorção complexos em função dos termos cinéticos E_{des} , k_{des} e m , a não ser nos casos ideais de primeira e segunda ordens, em que estes são constantes. Parte do problema está em que a eq. (1.6) não permite a descrição das estruturas formadas pelos adsorbatos na superfície do sólido (ordem local), o que fere a exigência da ‘teoria consistente’ comentada acima.

1.3 Modelos de Gás-de-Rede

Análises de LEED mostram que existe uma correspondência entre a estrutura formada pelos adsorbatos e a estrutura cristalina da superfície, rearranjando-se à medida em que varia a cobertura (Adams 1974). Isto é consistente com a descrição do estado adsorvido como uma ligação química entre os adsorbatos e os sítios da superfície (quimissorção), e portanto os adsorbatos se localizam ao redor de posições de equilíbrio bem definidas ao redor dos sítios da superfície, que de forma geral mantém a estrutura cristalina do sólido, a não ser em casos explícitos de *reconstrução superficial* em superfícies metálicas devido à presença dos adsorbatos (Müller 1986). Desta forma, mesmo incluindo-se um certo grau de reconstrução superficial, os processos de dessorção e adsorção térmica podem ser descritos, em uma boa aproximação, dentro de um modelo de *gás-de-rede cinético* (*kinetic lattice gas*), em que toda a dinâmica das componentes cinética e potencial das espécies adsorvidas é tratada como um processo estocástico (Kreuzer 1990, 1992). Um tratamento alternativo, mais ‘preciso’, seria o de se estudar o problema da cinética de dessorção dentro de simulações de *dinâmica molecular*, mas isto implica em um conhecimento detalhado dos potenciais entre os átomos da superfície e os adsorbatos, além de exigir um esforço computacional muito grande, o que limita as simulações a sistemas pequenos. Por outro lado, a grande vantagem das descrições tipo gás de rede é exatamente a de permitir a descrição de uma dinâmica complexa a partir de um pequeno conjunto de transições

locais discretas.

Em um modelo de gás de rede a superfície sólida é representada por uma rede bidimensional de N_s sítios com geometria correspondente à estrutura da superfície (*ie*, quadrada, triangular, hexagonal, etc). Os sítios da rede não correspondem necessariamente aos sítios atômicos da superfície, mas aos seus sítios de adsorção, podendo ser sítios de topo (*top sites*), sítios de ponte (*bridge sites*), sítios subsuperficiais, etc. No caso mais simples de dessorção, cada sítio da rede pode apresentar dois estados distintos: ocupado ou vazio, correspondendo à presença ou ausência de uma adsorbato, em analogia ao modelo de Ising⁴ de spin-1/2 (Yeomans 1992). Sistemas mais complexos incluindo, por exemplo, diferentes espécies adsorvidas ou diferentes estados de adsorção por sítio correspondem a modelos com maior número de estados por sítio, análogos a modelos de Ising com spin maior que 1/2 ou de Potts (Yeomans 1992).

Ao contrário de uma *descrição macroscópica* em termos de equações diferenciais como a equação de Polanyi-Wigner (1.6), o modelo de gás de rede é uma *descrição microscópica* que pode levar em conta a ordem local dos adsorbatos e as interações energéticas entre estes. Nos casos simples de dessorção não-recombinativa (Fig. 1.1 a) ou recombinativa (Fig. 1.1-b), e difusão (Fig. 1.1-c), a interação entre os adsorbatos e a superfície pode ser descrita pela Hamiltoniana (Kreuzer 1992)

$$H = E_b \sum_i n_i + \sum_{\langle ij \rangle} V_2^{ij} n_i n_j + \dots, \quad (1.9)$$

onde E_b é a *energia de ligação* por adsorbato (Fig. 1.2), V_2^{ij} é o termo de interação entre um par de adsorbatos nos sítios i e j , $\langle ij \rangle$ representa a soma sobre todos possíveis pares de sítios da rede, e n_i é o *número de ocupação* do sítio i ($n_i = 0$, sítio i vazio, $n_i = 1$, caso contrário). De uma forma geral, as interações V_2^{ij} são ‘truncadas’, *ie*, são consideradas com dependentes da distância entre i e j , e desprezadas além da vizinhança próxima.

O estado do sistema a cada instante t é definido pelo conjunto dos números de ocupação $\{n_i\}$. Assim, para uma rede de N_s sítios, ocupados por N_A adsorbatos, a cobertura é dada

⁴Ou Lenz-Ising (Kikuchi e Brush 1967).

por

$$\theta = N_A/N_s,$$

onde

$$N_A = \sum_i n_i/N_s.$$

1.4 Formalismo da Equação Mestra

A descrição formal da evolução temporal de processos estocásticos é feita pela *Equação Mestre* (*Master Equation*) (Gillespie 1977, Gardiner 1983, Kreuzer 1992),

$$dP(\mathbf{n}, t)/dt = \sum_{\mathbf{n}'} [W(\mathbf{n}', \mathbf{n}, t)P(\mathbf{n}', t) - W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)P(\mathbf{n}, t)],$$

onde $P(\mathbf{n}, t)$ é a probabilidade do sistema estar na configuração descrita por $\mathbf{n} =$

$(n_1, n_2, \dots, n_{N_s})$ no instante t , e $W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$ é a probabilidade por unidade de tempo (taxa de transição) do sistema transitar da configuração \mathbf{n} para a configuração $\mathbf{n}' = (n'_1, n'_2, \dots, n'_{N_s})$.

A formulação acima assume que as transições $W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$ são processos Markovianos (cadeia de Markov), e que a evolução temporal é feita sobre um *ensemble* de configurações \mathbf{n} . Na situação de equilíbrio vale a condição de *balanço detalhado* (ou *reversibilidade microscópica*)

$$W(\mathbf{n}', \mathbf{n}, t)P(\mathbf{n}', t) = W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)P(\mathbf{n}, t).$$

A dessorção térmica é um processo termodinâmico fora do equilíbrio, e portanto fora da validade da condição de balanço detalhado acima. Considerando-se, entretanto, somente a difusão superficial no caso em que esta é muito mais rápida que a dessorção, a *condição de balanço detalhado é válida no limite de quasi-equilíbrio*.

A forma exata dos termos $W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$ depende do modelo físico e da Hamiltoniana em questão e, em princípio, nem todas as transições $\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}'$ são permitidas (não nulas). No caso dos sistemas simples de dessorção + difusão, os termos $W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$ só podem ser não nulos quando $N_A(\mathbf{n}) = N_A(\mathbf{n}')$ (difusão), $N_A(\mathbf{n}') = N_A(\mathbf{n}) - 1$ (dessorção não recombinativa) ou $N_A(\mathbf{n}') = N_A(\mathbf{n}) + 2$ (dessorção recombinativa). Além disso, as transições são

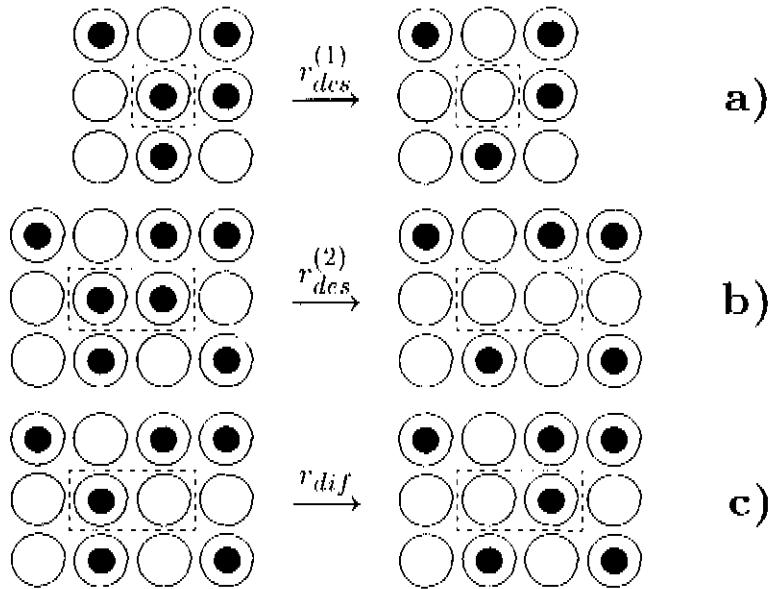


Figura 1.4: Processos básicos de superfície como transições discretas em um modelo de gás-de-rede: (a) dessorção simples, (b) dessorção recombinativa, (c) difusão superficial entre sítios a primeiros vizinhos.

restritas àquelas que impliquem em transições ‘locais’ bem definidas: difusão de uma adsorbato a um sítio na vizinhança próxima ou dessorção recombinativa de sítios a primeiros vizinhos. Desta forma, as transições possíveis podem ser agrupadas em ‘classes’, no caso, difusão, $W_{dif}(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$, e dessorção, $W_d(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$. Exemplos destas transições para uma rede quadrada são apresentados na Fig. 1.4.

Mesmo conhecendo-se as formas exatas das taxas de transição $W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$, a solução analítica da Equação Mestre é possível somente em muitos poucos casos (Gillespie 1977). Portanto, o tratamento em geral é feito dentro de esquemas de truncamento (Mai *et al* 1994, 1994), ou então em esquemas aproximativos *à la* Glauber (1963), buscando se formas apropriadas para os termos $W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$ (Kreuzer 1990, 1992). Desta forma, não é difícil se visualizar que equações cinéticas do tipo da equação de Polanyi-Wigner podem ser derivadas a partir da Equação Mestre para o modelo de gás de rede, fazendo-se as

aproximações apropriadas.

1.5 Simulações Monte Carlo de processos de dessorção térmica

Ao contrário das descrições formais como a Equação Mestre ou das teorias cinéticas em termos de equações diferenciais, as simulações Monte Carlo não se propõem a ‘resolver’ o problema de uma forma exata, no sentido de uma solução analítica, mas em obter ‘respostas’ quantitativas a partir das regras probabilísticas definidas pelo modelo.

O Método de Monte Carlo é geralmente associado a problemas de equilíbrio (algoritmo de Metropolis), em que um conjunto de pontos no espaço de fase é construído seqüencialmente utilizando-se as probabilidades de transição correspondentes, representando assim uma ‘amostragem’ dos pontos definidos pela equação de estado (função de partição) no espaço de fase (Apêndice A). No caso de processos dinâmicos, uma simulação Monte Carlo deve percorrer um dos vários caminhos possíveis para a seqüência de estados $\mathbf{n}^1 \rightarrow \mathbf{n}^2 \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{n}^F$, utilizando-se as taxas de transição locais correspondentes aos termos $W(\mathbf{n}, \mathbf{n}', t)$ da Equação Mestre.

O procedimento geralmente utilizado na simulação de processos de dessorção térmica parte do modelo de gás-de-rede, e após cada intervalo de tempo Δt cada adsorbato ou par de adsorbatos são ‘removidos’ com probabilidade $r_{des}^{(ij)} \cdot \Delta t$, onde $r_{des}^{(ij)}$ é a taxa de dessorção para cada processo de dessorção individual e (ij) designa a dependência local dos adsorbatos (interação laterais entre estes), como no procedimento iniciado por Hood *et al* (1985) (Sales e Zgrablich 1987a, b, Lombardo e Bell 1988, Sales *et al* 1989, Gupta e Hirtzel 1989). A difusão é tratada como um processo de ‘redistribuição’ térmica *após* a dessorção, partindo do fato de que ela é em geral muito mais ‘rápida’ do que a dessorção no caso de superfícies metálicas (George *et al* 1985, Gomer 1990), e portanto, para cada evento de dessorção os adsorbatos devem estar sempre em uma situação de ‘quasi-equilíbrio’.

Utilizando-se este procedimento básico foi possível a obtenção de espectros de dessorção complexos (mais de um máximo de dessorção) considerando-se somente a interação entre os adsorbatos. Entretanto, a idéia de se associar uma ‘probabilidade de dessorção’ a

todos os eventos possíveis simultaneamente viola o pressuposto da cadeia de Markov, ou então o fato de que a ocorrência de um determinado evento de dessorção pode implicar na destruição ou criação de outros eventos possíveis. Isto implica, portanto, que Δt deve ser suficientemente pequeno para que não ocorra a ‘superposição’ dos eventos de dessorção. Por outro lado, a ‘separação’ entre dessorção e difusão não apresenta problemas devido à violação da cadeia de Markov, mas somente dentro da condição de que as duas classes de eventos atuam em escalas de tempo muito diferentes.

1.6 Procedimento de Monte Carlo Dinâmico

Um procedimento de Monte Carlo dinâmico foi proposto por Fichtthorn e Weinberg (1991), em que a dinâmica do sistema é obtida a partir das taxas de transição locais, considerando-se a evolução temporal do sistema como um *processo de Poisson* heterogêneo (Cooper 1969, Apêndice B), com taxa local

$$r_{tot} = \sum_k N_k r_k , \quad (1.10)$$

onde N_k é a multiplicidade (ocorrência) dos eventos locais de tipo k , com taxa de transição r_k . A exigência da seqüência dos eventos como uma cadeia de Markov é mantida, e a cada instante t a próxima transição é escolhida como um dos $N_T = \sum_k N_k$ eventos possíveis, com probabilidade

$$p_q = r_q / r_{max} , \quad (1.11)$$

onde q é o tipo do evento escolhido e r_{max} é o máximo dos $\{r_k\}$. Desta forma, uma *hierarquia dinâmica* das probabilidades é mantida, e os diferentes tipos de eventos possíveis são tratados competitivamente, com probabilidades dadas pelas taxas $\{r_k\}$.

O avanço temporal devido a um único evento aceito é obtido a partir da densidade de probabilidade temporal, definida pelo processo de Poisson, como

$$\tau_{inc} = (-\ln \rho) \frac{1}{r_{tot}} , \quad (1.12)$$

onde ρ é um número randômico (não nulo) entre 0 e 1. A aceitação do evento implica

portanto na reatualização das multiplicidades $\{N_k\}$, e também das taxas $\{r_k\}$ se estas incluírem alguma dependência em t ou alguma outra função macroscópica de \mathbf{n} .

Uma derivação independente do procedimento acima foi apresentada anteriormente por Gillespie (1976, 1977) como o *Algoritmo de Simulação Estocástica (Stochastic Simulation Algorithm)*, obtido a partir de uma ‘correspondência’ entre o procedimento numérico (Monte Carlo) e a Equação Mestre, e originalmente desenvolvido para o tratamento estocástico de reações químicas acopladas. Portanto, o procedimento de Monte Carlo Dinâmico apresentado acima é, de fato, *uma forma prática de se obter uma seqüência de estados $\mathbf{n}^1 \rightarrow \mathbf{n}^2 \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{n}^F$ que represente estatisticamente a Equação Mestre*, encontrando a cada instante qual o próximo estado da seqüência e o intervalo de tempo decorrido. Isto também é válido em situações de equilíbrio, quando o procedimento acima é equivalente ao *algoritmo de Metropolis* (Metropolis *et al* 1953, Apêndice A), dado que as taxas de transição r_k e as multiplicidades N_k satisfaçam a condição de equilíbrio. O procedimento é, entretanto, limitado aos casos em que as transições locais são discretas (como no caso dos modelos de gás-de-rede), ao contrário do algoritmo de Metropolis para os casos de equilíbrio, que pode tratar qualquer tipo de função Hamiltoniana.

Quando aplicado a problemas de dessorção + difusão, a taxa de transição total (1.10) se torna

$$r_{tot} = \sum_{ij} N_{des}^{(ij)} r_{des}^{(ij)} + \sum_{ij} N_{dif}^{(ij)} r_{dif}^{(ij)},$$

onde $r_{des}^{(ij)}$ e $r_{dif}^{(ij)}$ são, respectivamente, as taxas de dessorção e difusão com dependência local (vizinhança) dada por (ij) , e $N_{des}^{(ij)}$ e $N_{dif}^{(ij)}$ as suas multiplicidades. Desta forma, os eventos individuais de difusão são seguidos explicitamente, em condições de igualdade com os eventos de dessorção, o que pode representar uma vantagem em relação a procedimentos do tipo de Sales e Zgrablich (1987a, b), apresentados na seção anterior, principalmente no limite em que as escalas de tempo típicas dos dois tipos de processos estão muito próximas.

1.7 Objetivos deste trabalho

Neste trabalho, o procedimento de Monte Carlo Dinâmico é aplicado ao problema de dessorção térmica recombinativa (ou dessorção de pares) com difusão superficial em um modelo de gás-de-rede com rede quadrada. O objetivo é mostrar que a evolução temporal obtida nas simulações de Dessorção a Temperatura Programada é ‘correta’, como pode ser confirmado pelo uso de aproximações consistentes para a ordem local. O caso não-interagente (ausência de interações entre os adsorbatos) é tratado no Cap. 2, em que é mostrada a equivalência com os espectros ideais de primeira e segunda ordens no limite de difusão rápida (como condição para a ordem local ‘aleatória’).

A inclusão da interação a primeiros e segundos vizinhos é feita no Cap. 3, onde se mostra que o processo de dessorção depende diretamente do ordenamento local dos adsorbatos, o qual pode ser consistentemente aproximado dentro do *Método de Variação de Blocos* (*Cluster-Variation Method*) dentro da condição de *quasi* equilíbrio (Apêndice C). Desta forma, é possível mostrar que, particularmente neste caso, as simulações Monte Carlo podem ser ‘substituídas’ por cálculos de blocos autoconsistentes, o que por outro lado, mostra que a sua dinâmica temporal é correta. As conclusões estão apresentadas no Cap. 4, e as discussões complementares nos Apêndices.

Capítulo 2

Gás de Langmuir não interagente - Dessorção recombinitiva

O gás de Langmuir é o caso mais simples dentro da cinética de dessorção térmica, em que a distribuição dos adsorbatos na superfície pode ser considerada *aleatória*, resultando em taxas de dessorção bem caracterizadas de primeira e segunda ordens (seção 1.2.a). De um ponto de vista microscópico, a ordem aleatória dos adsorbatos se deve a interações energéticas muito tênues entre eles (em relação à energia térmica $k_B T$), ou à ausência de estrutura na superfície (Schmidt 1975). A cinética de Langmuir é, portanto, o equivalente em cinética de dessorção térmica do *gás ideal* em Termodinâmica, e apesar de ser limitada a sistemas muito particulares, além de seu interesse histórico (Laidler 1987), ela permite um entendimento básico de alguns aspectos fundamentais de cinéticas mais ‘complexas’.

Considerando-se um modelo de gás de rede com transições estocásticas (Seções 1.3 e 1.4), podemos construir uma cinética de dessorção de tipo Langmuir a partir de dois processos locais básicos (Figs. 1.1 e 1.4):

- i)* dessorção, com taxa de transição r_{ds} , de um único adsorbato (não recombinitiva) ou de um par de adsorbatos em sítios vizinhos (recombinitiva);
- ii)* difusão superficial, com taxa r_{ij} , de um sítio ocupado a um sítio vazio.

As taxas acima são ‘brutas’, *ie* não possuem nenhuma dependência do número de adsorbatos na vizinhança ou devido a sítios diferenciados.

Considerando-se um processo de Poisson heterogêneo os números de eventos possíveis (multiplicidades) de cada tipo são, respectivamente, N_{des} e N_{dif} , a partir do que podemos definir a taxa de transição total como [Eq. (1.10)]

$$r_{tot} = N_{des} r_{des} + N_{dif} r_{dif} , \quad (2.1)$$

e como é usual em cinética de processos termicamente ativados, assumimos uma dependência de Arrhenius da temperatura para as taxas de transição:

$$r_{des} = \nu_{des} e^{-E_{des}/k_B T} \quad (2.2)$$

e

$$r_{dif} = \nu_{dif} e^{-E_{dif}/k_B T} , \quad (2.3)$$

onde E_{des} e E_{dif} são as energias de ativação para a desorção e difusão, e ν_{des} e ν_{dif} os seus fatores pré-exponenciais.

2.1 Processo de Poisson: Conexão com a equação de Polanyi-Wigner

Seja então uma rede quadrada com N_s sítios e condições de fronteira periódicas, que representa a superfície metálica, com N_A sítios ocupados por adsorbatos, definindo-se então uma cobertura $\theta = N_A/N_s$.

Assumindo-se que os N_A adsorbatos estão aleatoriamente (randomicamente) distribuídos entre os N_s sítios da rede, o número médio de pares de sítios a primeiros vizinhos em que ambos estejam ocupados é

$$N_{AA} = \frac{2}{N_s} N_A^2 = 2N_s \theta^2 . \quad (2.4)$$

Da mesma forma, o número médio de pares de sítios em que um está ocupado e o outro vazio é dado por

$$N_{Av} = \frac{4}{N_s} N_A(N_s - N_A) = 4N_A(1 - \theta) . \quad (2.5)$$

2.1.a Processo de primeira ordem

No processo de dessorção não recombinativo átomos e moléculas individuais são desorvidos. Em um dado instante t , portanto, o número de eventos possíveis de dessorção é o próprio número de adsorbatos presentes na superfície, $N_{des}^{(1)} = N_A$. Por outro lado, o número de eventos de difusão é o número de pares de sítios ocupados e vazios, $N_{dif} = N_{Av}$. As taxas de dessorção e difusão, $r_{des}^{(1)}$ e r_{dif} , são dadas por 2.2 e 2.3.

Dentro do escopo do processo de Poisson podemos estimar o intervalo de tempo médio devido a um único evento de dessorção. Como valor médio, para cada evento de dessorção devem existir $[N_{dif}r_{dif}] / [N_{des}^{(1)}r_{des}^{(1)}]$ eventos de difusão. Tomando-se o incremento temporal médio devido a um único evento de dessorção, a partir de (1.12) e (1.10), obtemos

$$\overline{\tau_{tot}} = \frac{1}{r_{tot}} = \frac{1}{N_{des}^{(1)}r_{des}^{(1)} + N_{dif}r_{dif}},$$

e considerando-se que o sistema é suficientemente grande para que as multiplicidades $N_{des}^{(1)}$ e N_{dif} possam ser consideradas como sendo aproximadamente constantes, o valor esperado para o intervalo de tempo devido a este evento de dessorção é

$$\Delta \bar{t} = \frac{1}{N_{des}^{(1)}r_{des}^{(1)} + N_{dif}r_{dif}} \left(1 + \frac{N_{dif}r_{dif}}{N_{des}^{(1)}r_{des}^{(1)}} \right) = \frac{1}{N_{des}^{(1)}r_{des}^{(1)}},$$

o que não apresenta nenhuma dependência da taxa de difusão.

Dado que adsorbatos individuais são desorvidos,

$$\Delta \bar{\theta} = -1/N_s,$$

e portanto

$$\Delta \bar{\theta} / \Delta \bar{t} = \frac{1}{N_s} N_{des}^{(1)} r_{des}^{(1)} = -\theta r_{des}^{(1)},$$

de onde, introduzindo-se a dependência de Arrhenius (2.2), obtém-se

$$\Delta \bar{\theta} / \Delta t = -\nu_{des} \exp(-E_{des}/k_B T) -\theta,$$

o que pode ser diretamente comparado à equação diferencial de Polanyi-Wigner de primeira ordem para dessorção [eq. (1.6) com $m = 1$]

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{des} \exp(-E_{des}/k_B T) -\theta, \quad (2.6)$$

com $k_{des} = \nu_{des}$.

2.1.b Processo de segunda ordem

Em um processo recombinativo, moléculas diatômicas são desorvidas pela recombinação de dois átomos adsorvidos localizados em sítios vizinhos. O número de eventos de desorção $N_{des}^{(2)}$ é, portanto, igual ao número de pares de sítios vizinhos ocupados, $N_{des}^{(2)} = N_{Av} = 2N_s\theta^2$. A taxa local de desorção é dada por $r_{des}^{(2)}$, e o número de eventos possíveis de difusão N_{dif} , com taxa r_{dif} .

Analogamente ao processo de primeira ordem, para cada evento de desorção existem em média $[N_{dif}r_{dif}] / [N_{des}^{(2)}r_{des}^{(2)}]$ eventos de difusão, e o intervalo de tempo médio para um único evento de desorção é portanto

$$\Delta t = \frac{1}{N_{des}^{(2)}r_{des}^{(2)}} .$$

Dado que um par de adsorbatos é desorvido no processo,

$$\bar{\Delta\theta} = -2/N_s ,$$

e logo

$$\bar{\Delta\theta} / \Delta t = -\frac{2}{N_s} N_{des}^{(2)}r_{des}^{(2)} = -4\theta^2 r_{des}^{(2)} . \quad (2.7)$$

Tomando-se a dependência de Arrhenius para $r_{des}^{(2)}$, temos finalmente

$$\bar{\Delta\theta} / \bar{\Delta t} = -4\nu_{des} \exp(-E_{des}/k_B T) \theta^2 ,$$

o que pode ser diretamente comparado à equação diferencial de segunda ordem [eq. (1.6) com $m = 2$]

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{des} \exp(-E_{des}/k_B T) \theta^2 , \quad (2.8)$$

dado que

$$k_{des} = 4 r_{des}^{(2)} .$$

A equivalência acima pode variar por um fator racional em função da geometria da rede (ie, se quadrada, triangular ou hexagonal). A proporcionalidade entre a taxa macroscópica de desorção e o número de pares de sítios ocupados foi também obtida por Hoyuelos e

Mártin (1993), no problema similar da reação de coagulação $A+A \rightarrow A$ em uma dimensão, com difusão, em uma derivação a partir da Equação Mestra.

Os procedimentos acima mostram que é possível uma equivalência entre uma descrição cinética determinística em termos de equações diferenciais e um processo estocástico em termos de processos locais, no caso em que um dos processos está em situação de ‘quasi-equilíbrio’ (aleatoriamente distribuído) (Gillespie 1977). Certamente, a equivalência obtida aqui não é genérica, e formas mais complicadas em termos de somatórias devem surgir quando a ordem local em equilíbrio não for aleatória (Seção 3.2), mas a equivalência pode não ser mais possível quando esta situação não puder ser satisfeita (Seção 2.3).

Considerando-se a difusão superficial, qualquer informação sobre a taxa de difusão é irrelevante para os processos de primeira ordem e *aparentemente*, também para os processos de segunda ordem [eq. (2.7)]. Aqui deve ser lembrado, entretanto, que toda o efeito da difusão está implícito na definição de $N_{des}^{(2)}$, que foi definida considerando-se que a taxa de difusão deve ser suficientemente grande para manter a distribuição de adsorbatos aleatória sobre a superfície. A equivalência entre os processos ‘microscópicos’ e o processo ‘macroscópicos’ é, portanto, um processo de ‘medida’, em que a variável medida é o número de adsorbatos na superfície, N_A .

2.2 Simulação numérica de segunda ordem

Na seção anterior, a equação de dessorção de segunda ordem foi derivada a partir da cinética microscópica, fazendo-se uma estatística sobre o processo de Poisson, assumindo-se a difusão suficientemente rápida para manter os adsorbatos aleatoriamente distribuídos. Entretanto, uma simulação *real* é necessária para se testar a validade dos argumentos utilizados acima e verificar a precisão das simulações de Monte Carlo Dinâmico.

Desta forma fazemos uma simulação de um processo de Dessorção a Temperatura Programada (Seção 1.2), em que a temperatura varia linearmente com o tempo de acordo

com

$$T = T_0 + \beta t . \quad (1.7)$$

Nos cálculos apresentados a seguir foi utilizada uma rede quadrada com N_s sítios e fronteiras periódicas, com N_A sítios ocupados. É mantida uma lista com as posições de todos os adsorbatos presentes, e seus números estão registrados em uma matriz quadrada inteira que representa a superfície, um dado elemento da matriz sendo zero se o sítio correspondente estiver vazio. Para cada tentativa, um dos N_A elementos da lista é sorteado, e da sua posição na matriz um dos quatro vizinhos é escolhido. Desta forma, estão caracterizados tanto os eventos possíveis de difusão (quando o sítio vizinho estiver vazio) como os de dessorção (quando o sítio vizinho estiver ocupado). Como este procedimento sobreestima o número de eventos possíveis de difusão por um fator 2, estes só são considerados na metade dos casos.

Em sistemas reais a taxa de difusão superficial é, em geral, muito maior do que a taxa de dessorção. Isto implica numa probabilidade de dessorção extremamente pequena,

$$p_{des} = r_{des}^{(2)} / r_{dif} \ll 1 ,$$

e portanto em um esforço computacional absurdo em seguir todos os eventos de difusão antes que um evento de dessorção efetivamente ocorra [Por um fator de 10^{10} no caso de H sobre Ni a 450 K (George *et al* 1985)]. Dado que a função básica da difusão superficial é a de manter a distribuição de adsorbatos aleatoriamente distribuída, uma taxa de difusão muito menor pode ser utilizada sem que se alterem os resultados da cinética de dessorção, desde que a condição (2.4) seja mantida, e então podemos redefinir

$$r_{dif} = \eta r_{des}^{(2)} , \quad (2.9)$$

onde η é um parâmetro pré-definido. Assim, para $\eta > 1$, um evento de difusão é aceito com probabilidade 1, e um evento de dessorção com probabilidade $1/\eta$.

Após cada evento sucedido (aceito), o tempo t é incrementado de acordo com [Eq.

(1.12)]

$$t_{inc} = -(\ln \rho) \frac{1}{N_{des}^{(2)} r_{des}^{(2)} + N_{dif} r_{dif}} = -(\ln \rho) \frac{1}{r_{des}^{(2)}} \cdot \frac{1}{N_{AA} + \eta(4N_A - 2N_{AA})},$$

combinando-se as equações (2.4), (2.5) e (2.9), e onde ρ é um número randômico não nulo entre 0 e 1. Subseqüentemente, a temperatura é incrementada de acordo com (1.7), e as novas taxas de transição são obtidas a partir de (2.2) e (2.9), reatualizando-se também os termos N_{AA} e N_A .

As simulações são realizadas a partir de uma cobertura inicial θ_0 (randomicamente inicializada) até que $\theta/\theta_0 \leq 0,01$ ou $N_A \leq 2$. Os pontos $\{N_A, t\}$ são registrados cada vez que ocorre um evento de dessorção, $\Delta N_A = -2$, e são tomadas médias sobre 10 corridas independentes. Um gerador de números pseudo randômicos convencional é utilizado (Apêndice A), excluindo-se a possibilidade de $\rho = 0$ em (1.7). Os códigos numéricos foram escritos em PASCAL e executados em *workstations* Sun (tempo de execução típico de ~ 2 minutos em sistemas Sun SPARCclassic).

Nos cálculos apresentados a seguir foram utilizados $N_s = 100 \times 100$ sítios, temperatura inicial $T_0 = 300$ K, taxa de variação da temperatura $\beta = 1$ K/s, energia de ativação para dessorção $E_{des} = 0,9978$ eV/molécula e fator pré-exponencial $\nu_{des} = 2,5 \cdot 10^{12}$ s $^{-1}$ [estes valores correspondem à dessorção de H₂ de Ni a baixas coberturas (George *et al* 1985)]. O valor $\eta = 10$ foi utilizado, o que foi encontrado como sendo suficiente para garantir a condição de distribuição aleatória dos adsorbatos.

Na Fig. 2.4 estão apresentados os resultados para a evolução temporal da cobertura θ utilizando o procedimento de Monte Carlo Dinâmico descrito acima, para coberturas iniciais $\theta_0 = 0,7$ e 0,3, em função da temperatura (círculos). Estes resultados podem ser comparados diretamente aos obtidos pela integração numérica da equação diferencial (2.8), utilizando-se um procedimento de Runge-Kutta de quarta ordem (Press *et al* 1986, sub-rotina **rk4**), para os mesmos parâmetros cinéticos e coberturas iniciais (linhas contínuas). Aqui pode ser visto que os dois resultados são quantitativamente equivalentes, e portanto que o procedimento de Monte Carlo Dinâmico fornece uma dinâmica temporal correta.

Os espectros de dessorção térmica, $-d\theta/dt$, correspondentes à figura anterior estão

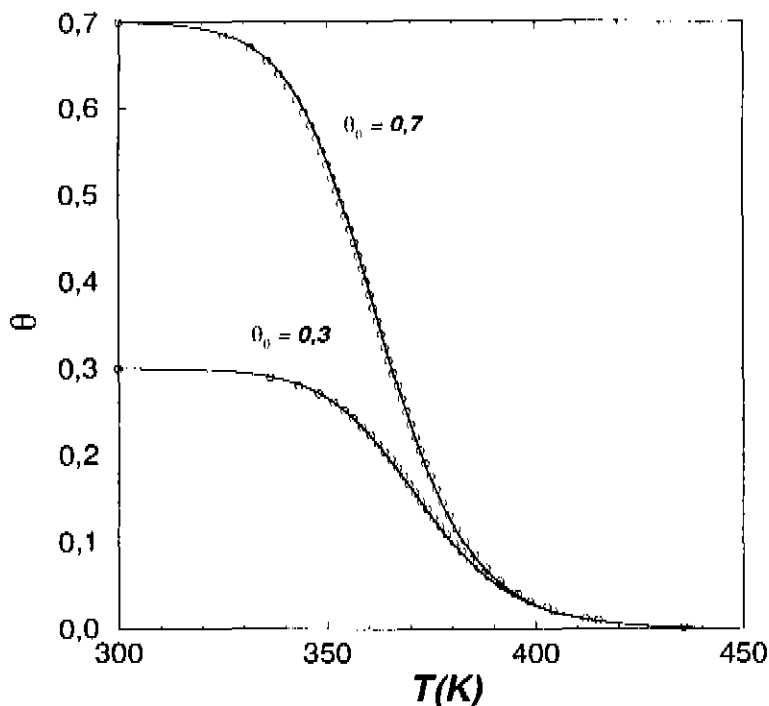


Figura 2.1: Resultados para a Dessorção a Temperatura Programada do processo de segunda ordem, com $E_{des} = 0,9978$ eV/molécula e $\nu_{des} = 2,5 \cdot 10^{12}$ s $^{-1}$, $T_0 = 300$ K, $\beta = 1$ K/s, para as coberturas iniciais $\theta_0 = 0,7$ e $0,3$. Os círculos representam as simulações Monte Carlo, com $N_s = 10000$ sítios e $\eta = 10$, e as curvas contínuas a integração numérica da equação diferencial correspondente.

apresentados na Fig. 2.2, com coberturas iniciais $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$. As derivadas temporais foram obtidas a partir dos dados originais dentro de um procedimento de suavização (*smoothing*) de Savitzky-Golay (Press *et al* 1992, subrotina *savgol*) (polinômio de quarta ordem com janela de 101 pontos). Aqui podem ser reconhecidas as curvas de tipo ‘Gaussianas’ típicas de processos de segunda ordem, com deslocamento de máximo para a esquerda com coberturas iniciais crescentes (Seção 1.2.a). A suavização é necessária, pois uma diferenciação direta dos dados tornaria os espectros irreconhecíveis devido ao ruído randômico.

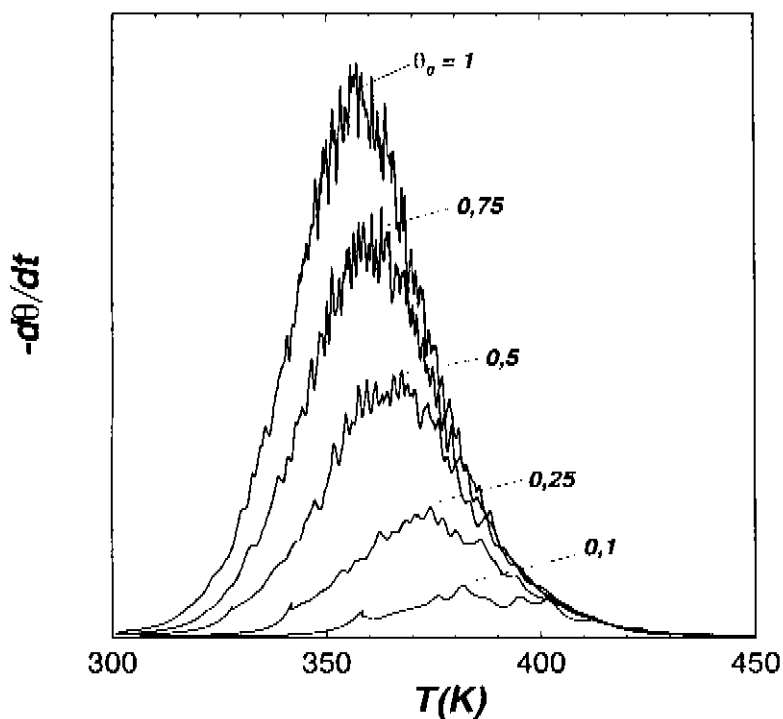


Figura 2.2: Espectros de dessorção térmica com parâmetros correspondentes à figura anterior, com $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$, onde as derivadas foram feitas dentro de um procedimento de suavização.

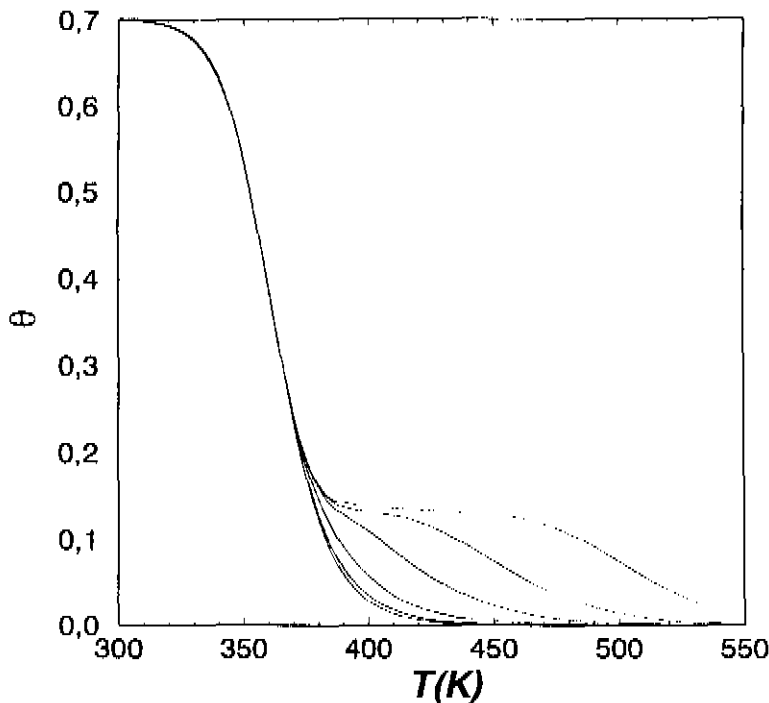


Figura 2.3: Variação entre a taxa de dessorção e difusão, $\eta = r_{dif}/r_{des}^{(2)}$, na evolução temporal da cobertura total para uma cobertura inicial de $\theta_0 = 0,7$, com η entre 10 e 0,0001, variando por fatores de 10 (seqüência das curvas de cima para baixo). A curva inferior, com $\eta = 10$, corresponde à solução integrada.

2.3 Distribuição não aleatória dos adsorbatos - Difusão lenta

A distribuição aleatória dos adsorbatos, eq. (2.4), depende implicitamente de uma taxa de difusão suficientemente rápida em relação à dessorção, como definida pelo fator η . Na Fig. 2.3 é apresentado o efeito de variação de η sobre a cinética de dessorção, a partir de uma cobertura inicial $\theta_0 = 0,7$, e com η variando por fatores de 10 entre 0,001 e 10 (outros parâmetros inalterados). Aqui é possível se ver que o valor $\eta = 10$ é suficiente para garantir a distribuição aleatória (a curva com $\eta = 10$ corresponde à solução integrada na Fig. 2.1).

No caso oposto, com $\eta = 0,0001$, o processo de dessorção primeiro depleta todos os pares a primeiros vizinhos, eliminando quase que totalmente o número de eventos possíveis

de dessorção, enquanto que um número razoável de pares de dessorção ainda está presente em uma situação não aleatória. A dessorção volta a ocorrer com a difusão dos adsorbatos à medida que os novos pares se formarem. A curva $\eta = 0,0001$ indica que o espectro de dessorção, $-d\theta/dt$, deve apresentar um segundo pico bastante largo, e provavelmente diversos picos sucessivos a temperaturas muito maiores.

Capítulo 3

Dessorção térmica de uma espécie diatômica com interações entre os adsorbatos

As cinéticas de dessorção ideais de Langmuir (primeira e segunda ordens) só ocorrem dentro da condição de desordem aleatória dos adsorbatos, *ie* devido à ausência de interações energéticas entre os adsorbatos e à difusão superficial rápida em relação à dessorção. Uma situação em que esta condição é rompida ocorre, por exemplo, nos casos em que a difusão é lenta em relação à dessorção, resultando em mais de um pico nos espectros de dessorção, como mostrado na Seção 2.3. Uma situação mais geral ocorre, entretanto, quando são consideradas interações atrativas ou repulsivas entre os adsorbatos, resultando em espectros de Dessorção a Temperatura Programada não ideais. A relação entre as interações repulsivas entre os adsorbatos e os espectros de dessorção de muitos picos foi originalmente levantada por Adams (1974), utilizando uma aproximação para a função de partição dos adsorbatos dentro de um modelo de gás-de-rede, refutando a idéia então corrente de que os espectros de dessorção de muitos picos seriam devidos a diferentes estados (energias) de adsorção (Menzel 1975).

Assim, considerando-se um modelo de gás-de-rede e a condição de difusão rápidas, teremos sempre um estado de *quasi-equilíbrio* em que a probabilidade de que dois sítios vizinhos estejam ocupados (probabilidade de pares) é diferente do quadrado da concentração (solução de campo médio), o que implica que a comparação com a simulação Monte Carlo deve ser feita utilizando-se um procedimento mais sofisticado para a obtenção do

estado de equilíbrio configuracional.

Neste Capítulo serão apresentadas as simulações de Monte Carlo Dinâmico de processos de Dessorção a Temperatura Programada (DTP) de uma espécie diatômica dissociada em uma rede quadrada, considerando-se interações entre os adsorbatos a primeiros e segundos vizinhos, estendendo-se o modelo do Capítulo anterior. E do mesmo modo, pode ser mostrada a partir de um modelo de gás-de-rede uma dependência direta da cinética de dessorção com a ordem local dos adsorbatos no estado de *quasi*-equilíbrio. Desta forma, utilizando-se uma aproximação consistente para a ordem local [aproximação C_2 do *Método de Variação de Blocos* (Apêndice C)], a cinética de dessorção do procedimento Monte Carlo pode ser efetivamente comparada a um procedimento numérico autoconsistente.

3.1 Modelo de dessorção recombinativa e procedimento Monte Carlo

A superfície metálica está representada por uma rede quadrada com condições de contorno periódicas de $N_s = 100 \times 100$ sítios, estando cada um ocupado por um adsorbato ou vazio. O número total de adsorbatos é N_A , e a cobertura da superfície é definida como $\theta = N_A/N_s$. A dinâmica do sistema está definida por dois processos locais básicos: dessorção térmica e difusão superficial, caracterizados por taxas de transição com dependência de Arrhenius da temperatura e energias de ativação dependentes da vizinhança local.

A dessorção de pares pode ocorrer quando dois sítios a primeiros vizinhos estiverem ocupados (Fig. 3.1-a), com uma taxa de transição

$$r_{dcs}^{ij} = \nu_{dcs} \exp\left[-(E_{dcs} - i\Delta_l - j\Delta_d)/k_B T\right], \quad (3.1)$$

onde ν_{dcs} é o fator pré-exponencial para dessorção, E_{dcs} é a energia de ativação no limite de baixa cobertura, Δ_l e Δ_d as energias de interação a primeiros vizinhos (laterais) e a segundos vizinhos (diagonais), respectivamente, com i e j correspondendo aos números de primeiros e segundos vizinhos do par de dessorção ($0 \leq i \leq 6$, $0 \leq j \leq 8$ e $0 \leq i + j \leq 10$, Fig. 3.1 a).

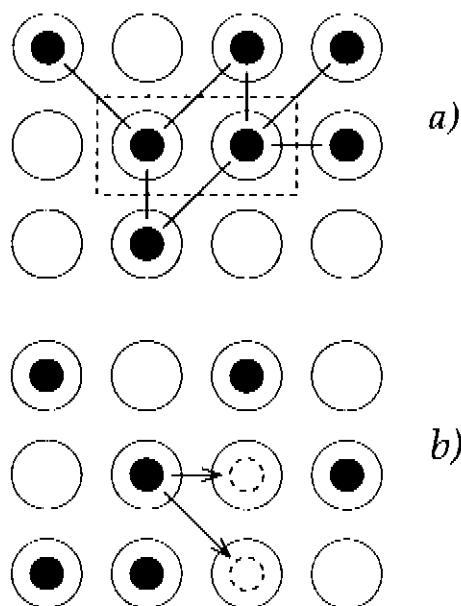


Figura 3.1: Exemplos de eventos de (a) dessorção, mostrando as contribuições a primeiros (laterais) e segundos vizinhos (diagonais) na energia de ativação para dessorção; e (b) difusão, para sítios a primeiros e segundos vizinhos.

Um evento de difusão pode ocorrer quando um adsorbato pode ‘saltar’ para um dos seus oito sítios a primeiros ou segundos vizinhos que esteja vazio (Fig. 3.1 b), descrevendo portanto uma “dinâmica de Kawasaki”, com taxa de transição

$$r_{dif}^{ij} = \nu_{dif} \exp [- (\Delta + i\Delta_l + j\Delta_d) / k_B T] , \quad (3.2 - a)$$

se $i\Delta_l + j\Delta_d > 0$, ou

$$r_{dif}^{ij} = \nu_{dif} \exp (- \Delta / k_B T) , \quad (3.2 - b)$$

se $i\Delta_l + j\Delta_d \leq 0$, onde ν_{dif} é o fator pré-exponencial para a difusão, Δ é a energia de ativação na ausência de adsorbatos na vizinhança, e i e j são, respectivamente, as diferenças nos números de primeiros e segundos vizinhos para o adsorbato entre os sítios inicial e final, seguindo-se o argumento físico-químico de que a energia de ativação que o adsorbato efetivamente ‘vê’ quando salta a uma posição de menor energia é Δ (Laidler 1987, Fig. 3.2). Portanto, considerando-se somente o domínio dos eventos de difusão e entendendo-se o termo $\nu_{dif} \exp(-\Delta/k_B T)$ como um ‘fator de atraso’, as definições

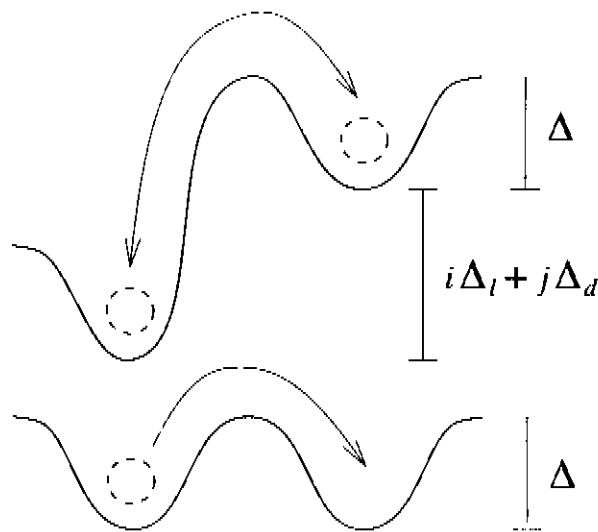


Figura 3.2: Diagrama esquemático das barreiras energéticas (energias de ativação) para que a difusão ocorra, entre sítios de energias totais diferentes e iguais (Laidler 1987).

3.2-a e -b acima são equivalentes às regras probabilísticas do algoritmo de Metropolis (Metropolis *et al* 1953, Apêndice A).

Dentro de uma descrição de Monte Carlo Dinâmico a evolução temporal do sistema é obtida a partir das taxas de transição microscópicas (ou locais) como um Processo de Poisson heterogêneo (Seção 1.6, Apêndice B), considerando-se para uma dada configuração no instante t a taxa de transição total [Eq. (1.10)],

$$r_{tot} = \sum_{ij} N_{des}^{ij} r_{des}^{ij} + \sum_{ij} N_{dif}^{ij} r_{dif}^{ij}, \quad (3.3)$$

onde N_{des}^{ij} e N_{dif}^{ij} são, respectivamente, os números (ou multiplicidades) dos eventos possíveis de dessorção e difusão com vizinhanças definidas por ij . Desta forma, o próximo evento a ocorrer é aleatoriamente obtido de uma lista com todas as $\{N_{des}^{ij}, N_{dif}^{ij}\}$ possibilidades, pesadas pelas suas respectivas taxas $\{r_{des}^{ij}, r_{dif}^{ij}\}$ (Bortz *et al* 1975). A seguir, a rede da superfície, a lista de eventos possíveis e as multiplicidades são atualizadas, e o tempo t é incrementado como

$$\tau_{inc} = (-\ln \rho) \frac{1}{r_{tot}}, \quad (1.12)$$

onde ρ é um número pseudo-aleatório não nulo entre 0 e 1 (Press *et al* 1992, subrotina

ran1). Uma variação em t pode também implicar, no caso de simulações de Dessorção a Temperatura Programada (DTP), em uma reatualização da temperatura T , e portanto também das taxas r_{dif}^{ij} e r_{des}^{ij} . A cada instante t as variáveis do sistema podem ser obtidas diretamente a partir da configuração da rede, e uma precisão maior pode ser obtida combinando-se diversas corridas do programa. Particularmente, as variáveis de interesse aqui são o número total de adsorbatos, N_A , e os números de pares de sítios laterais e diagonais, N_{AA} e N_{AA}^d , respectivamente, como representativos da ordem local.

A difusão apresenta um problema sério para o algoritmo: em sistemas reais a difusão superficial é geralmente muitas ordens de magnitude mais rápida do que a dessorção devido à sua energia de ativação muito menor (Gomer 1990), e portanto, seguir todos os eventos de difusão com taxas de transição fisicamente ‘realistas’ é computacionalmente impossível. O papel da difusão é o de realizar a ‘redistribuição’ dos adsorbatos, e o limite da difusão rápida significa que *a ordem local dos adsorbatos deve estar sempre em um estado configuracional de quasi-equilíbrio com respeito à cinética de dessorção*.

Seguindo-se as regras do algoritmo (ou equivalentemente, a idéia do Processo de Poisson), e assumindo-se que o sistema é suficientemente grande para que as multiplicidades $\{N_{des}^{ij}, N_{dif}^{ij}\}$ possam se manter aproximadamente constantes, para um único evento de dessorção devem existir, em média, $\sum_{ij} N_{dif}^{ij} r_{dif}^{ij} / \sum_{ij} N_{des}^{ij} r_{des}^{ij}$ eventos de difusão, e portanto o intervalo de tempo médio devido a um único evento de dessorção é, de uma forma semelhante à feita no Capítulo anterior,

$$\Delta t = \frac{1}{r_{tot}} \cdot \left[1 + \frac{\sum_{ij} N_{dif}^{ij} r_{dif}^{ij}}{\sum_{ij} N_{des}^{ij} r_{des}^{ij}} \right] = \frac{1}{\sum_{ij} N_{des}^{ij} r_{des}^{ij}}, \quad (3.4)$$

o que é *independente da velocidade de difusão*, desde que as multiplicidades N_{des}^{ij} sigam uma distribuição de equilíbrio. Isto permite que se procure um esquema de ‘redimensionamento’ para se trazer as taxas r_{dif}^{ij} a valores menos proibitivos, mas mantendo-se ainda a condição de *quasi-equilíbrio* dos adsorbatos.

Isto foi conseguido redefinindo se, a cada evento ocorrido, o termo $\nu_{dif} \exp(-\Delta/k_B T)$

com respeito aos possíveis eventos de desorção, na forma

$$\frac{\sum_{ij} N_{dif}^{ij} r_{dif}^{ij}}{\sum_{ij} N_{dif}^{ij}} = \eta \frac{\sum_{ij} N_{des}^{ij} r_{des}^{ij}}{\sum_{ij} N_{des}^{ij}}, \quad (3.5 \text{ a})$$

onde η é uma constante arbitrária que define o grau de termalização. A invariância da cinética de desorção será portanto obtida com a utilização de um valor suficientemente grande de η . Um segundo vínculo é adicionado tal que exista um máximo para o intervalo de tempo médio entre dois eventos sucessivos, τ_{max} , ou seja

$$r_{tot} = \sum_{ij} N_{des}^{ij} r_{des}^{ij} + \sum_{ij} N_{dif}^{ij} r_{dif}^{ij} \geq 1/\tau_{max}. \quad (3.5 \text{ b})$$

Esta condição impede que τ_{inc} na Eq. (1.12) se torne muito grande, o que pode ser particularmente crítico nas simulações de DTP (Seção 3.4), onde isto implicaria em grandes saltos na temperatura para eventos individuais, comprometendo a confiabilidade das simulações.

Um procedimento diferente foi utilizado por Meng e Weinberg (1994,1995), em que a evolução temporal foi obtida considerando-se somente os eventos de desorção, e tratando-se a difusão como um processo de termalização entre eventos sucessivos. A vantagem principal do procedimento utilizado aqui é que a termalização é realizada como um procedimento auto-ajustável, controlado por dois parâmetros fixos, o que pode evitar um esforço computacional excessivo, mas os resultados finais dos dois procedimentos não devem ser diferentes.

Para um único evento de desorção a mudança na cobertura é $-2/N_s$, o que combinado com a Eq. (3.4) resulta em

$$\begin{aligned} \Delta\theta/\Delta t &= -2 \sum_{ij} \left(N_{des}^{ij}/N_s \right) r_{des}^{ij} \\ &= -4 \sum_{ij} y_p^{ij} r_{des}^{ij}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

com $y_p^{ij} = N_{des}^{ij}/2N_s$, e de onde se pode reconhecer a equação diferencial para a desorção com dependência local (Meng e Weinberg 1995).

Do número total de pares laterais, $N_{AA} = \sum_{ij} N_{des}^{ij}$, podemos definir uma probabilidade de pares laterais $y_p = \sum_{ij} N_{des}^{ij}/2N_s$ como sendo a probabilidade de que dois sítios a

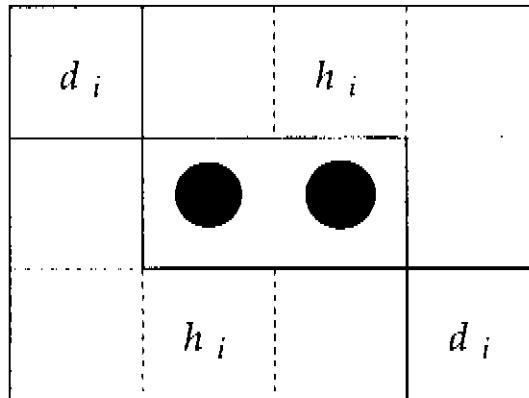


Figura 3.3: Partição da vizinhança imediata do par central de adsorbatos em termos dos blocos h_i e d_i .

primeiros vizinhos estejam ambos ocupados, e portanto pode-se ver que (3.6) tem uma dependência direta de y_p . De fato, na ausência de interações entre os adsorbatos, i.e. $\Delta_l = \Delta_d = 0$, a sobrecamada de adsorbatos está aleatoriamente desordenada, com $y_p = \theta^2$, $r_{des}^{ij} = \nu_{des} \exp(-E_{des}/k_B T)$, e obtém-se a equação diferencial de Polanyi Wigner de segunda ordem

$$\Delta\theta/\Delta t = k_{des} \exp(-E_{des}/k_B T) \theta^2,$$

com $k_{des} = 4\nu_{des}$, caindo-se no caso tratado no Capítulo anterior. Neste ponto é conveniente definir-se também a probabilidade de pares a segundos vizinhos como $w_p = N_{AA}^d/2N_s$.

3.2 Aproximações de blocos para a ordem local e cinética de dessorção

Uma aproximação consistente para a cinética de dessorção obtida pelo procedimento Monte Carlo deve depender de uma aproximação apropriada para as partições $\{N_{des}^{ij}\}$. Estas são, na realidade, todas as possíveis combinações dos números de primeiros e segundos vizinhos de um par central de sítios ocupados a primeiros vizinhos, resultando nas somas de todos os possíveis blocos geométricos de 4×3 sítios em que o par central esteja ocupado (Fig. 3.3).

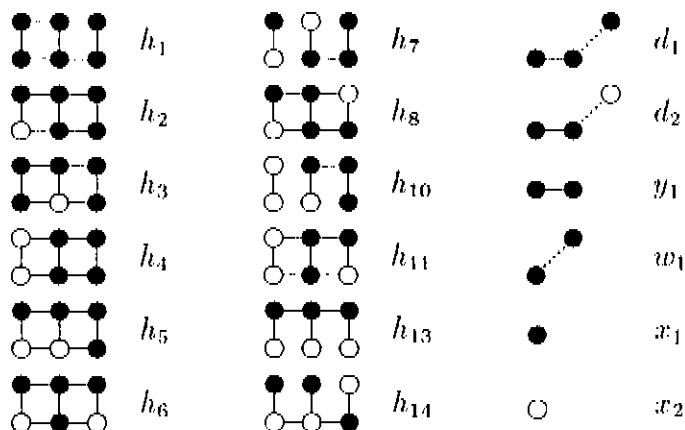


Tabela 3.1: Configurações utilizadas da aproximação C_2 e derivadas, utilizados para a descrição das funções de correlação no *quasi*-equilíbrio e da cinética de desorção.

A aproximação para os blocos geométricos é feita dentro do Método de Variação de Blocos [*Cluster-Variation Method* (Apêndice C)], originalmente desenvolvido por Kikuchi (1951), que permite a obtenção do estado de equilíbrio configuracional em um modelo de gás-de-rede a partir das probabilidades de blocos geométricos (*clusters*). Testando-se diferentes aproximações, encontramos que a aproximação C_2 (Kikuchi e Brush 1967) era suficientemente precisa para reproduzir as probabilidades de pares y_p (y_1) e w_p (w_1) obtidas nas simulações Monte Carlo dentro da condição de equilíbrio, como será visto na próxima Seção. Todas as frações relevantes utilizadas aqui e nas próximas Seções estão apresentados na Tabela 3.1. A sua definição dentro da aproximação C_2 e os detalhes de sua derivação dos cálculos estão mostrados no Apêndice C. Os círculos cheios (●) e vazios (○) aqui correspondem, respectivamente, aos sítios da rede ocupados e vazios.

As frações y_p^{ij} podem ser estimadas a partir das frações h_i , d_i e y_1 da Tabela 3.1, estendendo-se a análise combinatória de Zhdanov (1981). Isto é feito particionando-se a vizinhança imediata de 10 sítios do par central em dois blocos de quatro sítios e dois blocos de um sítio, como mostrado na Fig. 3.3. Os blocos de quatro sítios da vizinhança podem ser preenchidos por combinações diretas dos blocos h_i que levem em conta o par central, para cada par de números de primeiros e segundos vizinhos, pesados pelos fatores de energia correspondentes. Por outro lado, os blocos de um único sítio da vizinhança

são preenchidos pelos blocos d_1 e d_2 . Considerando-se então a expansão multinomial, a Eq. (3.6) pode ser re-somada como (a derivação explícita é muito trabalhosa para ser apresentada aqui, mas não é difícil de ser seguida)

$$\begin{aligned}
 d\theta/dt = & 4 \nu_{des} \exp(-E_{des}/k_B T) y_1^{-3} \\
 & \cdot \{h_1 \exp[(3\Delta_l + 3\Delta_d)/k_B T] + h_2 \exp[(3\Delta_l + 2\Delta_d)/k_B T] \\
 & + h_2 \exp[(2\Delta_l + 3\Delta_d)/k_B T] + (h_2 + h_4) \exp[(2\Delta_l + 2\Delta_d)/k_B T] \\
 & + (h_3 + h_5 + h_6) \exp[(2\Delta_l + \Delta_d)/k_B T] + (h_7 + h_8) \exp[(\Delta_l + 2\Delta_d)/k_B T] \\
 & + (h_5 + h_{10} + h_{11}) \exp[(\Delta_l + \Delta_d)/k_B T] + h_{13} \exp(\Delta_l/k_B T) \\
 & + h_{14} \exp(\Delta_d/k_B T) + h_{17}\}^2 \\
 & \cdot [d_1 \exp(\Delta_l/k_B T) + d_2]^2 . \tag{3.7}
 \end{aligned}$$

Os termos d_1 e d_2 são definidos em função dos h_i como

$$\begin{aligned}
 d_1 = & h_1 + 2h_2 + h_3 + h_5 + h_7 + h_8 + h_{14} \\
 d_2 = & h_2 + h_4 + h_5 + h_6 + h_{10} + h_{11} + h_{13} + h_{17} ,
 \end{aligned}$$

lembrando-se que

$$d_1 + d_2 = y_1 .$$

A equivalência quantitativa entre a integração numérica da Eq. (3.7) e as simulações de Monte Carlo Dinâmico dos espectros de DTP será mostrada na Seção 3.4. Uma aproximação de ordem superior a C_2 poderia ter sido utilizada aqui, mas isto implicaria em problemas de convergência para se tratar um conjunto muito grande de equações autoconsistentes acopladas. Existe, entretanto, um problema de aproximação de como os blocos de 4×3 sítios são aproximados a partir dos blocos h_i de 3×2 sítios, que pode apresentar desvios à medida que as interações Δ_l e Δ_d crescem, e dentro destes limites o esquema da Fig. 3.3 se mostrou o mais conveniente.

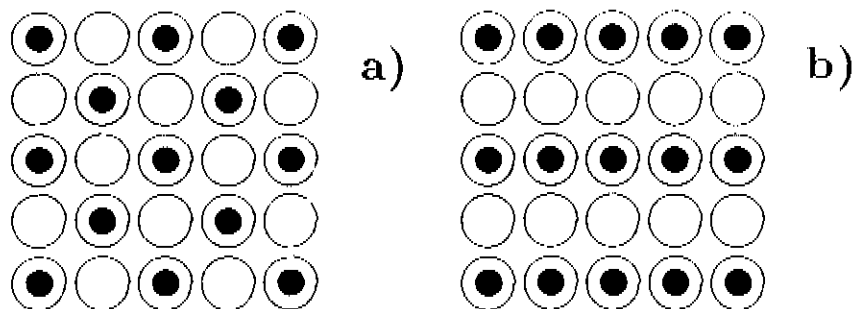


Figura 3.4: Estruturas ordenadas $c(2 \times 2)$ (a) e $p(2 \times 2)$ (b) correspondendo às fases ordenadas a $\theta = 0,5$ nas Figuras 3.5 e 3.9, respectivamente.

3.3 Resultados numéricos para as probabilidades de pares - Comparação entre os dois métodos

Os valores numéricos para as probabilidades de pares a primeiros e segundos vizinhos no *quasi*-equilíbrio foram obtidos a partir de simulações Monte Carlo de processos de dessorção registrando-se, para cada intervalo de dessorção individual (*ic*, com uma determinada cobertura), os valores médios de $N_{AA}/2N_s$ e $N_{AA}^d/2N_s$. Os resultados finais foram ‘suavizados’ com a ajuda de um filtro digital de Savitzky Golay (Madden 1978, Press *et al* 1992), utilizando um polinômio de quarta ordem com uma janela de 51 pontos. Ao longo desta Seção serão utilizados $\tau_{max} = \infty$, $\eta = 50$, corridas individuais, como parâmetros de simulação, e $T = 300$ K, além de $\nu_{des} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ e $E_{des} = 1,6$ eV como parâmetros físicos (estes últimos dois parâmetros são, entretanto, irrelevantes aqui visto que a dinâmica temporal não é levada em conta). Estes resultados podem ser diretamente comparados às probabilidades η_1 e w_1 obtidas da aproximação C_2 (Apêndice C). Para o caso de comparação, a aproximação *quasi*-química (Seção C.3) também será apresentada, quando aplicável. Toda a programação utilizada nesta e nas próximas Seções foi feita em linguagem PASCAL (Wirth 1976), utilizando-se subrotinas numéricas de Press *et al* (1992, versão em PASCAL).

A Fig. 3.5 a apresenta um resultado contra-intuitivo para a probabilidade de pares

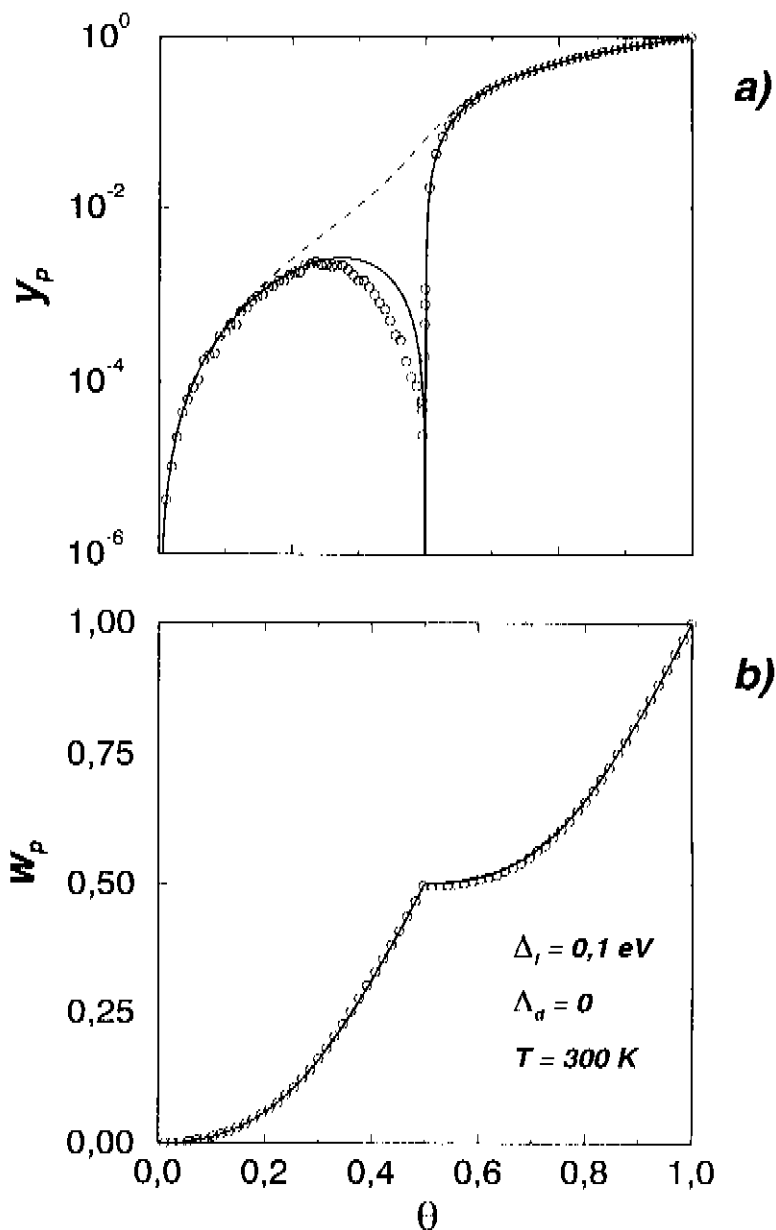


Figura 3.5: Probabilidades de pares para primeiros e segundos vizinhos y_p (a) e w_p (b) em função da cobertura θ , para $\Delta_l = 0,1 \text{ eV}$ e $\Delta_d = 0$, a 300 K . Os círculos representam a simulação Monte Carlo com $\eta = 50$, a linha contínua é a aproximação C_2 , e a linha tracejada em (a) a aproximação *quasi-química*.

y_p , com $\Delta_l = 0,1$ eV e $\Delta_d = 0$, exibindo um ‘mergulho’ (*dip*) a meia cobertura ($\theta = 0,5$), onde y_p cai a zero (escala logarítmica), indicando uma transição de ordenamento para uma estrutura tipo $c(2 \times 2)$ ou ‘tabuleiro de xadrez’ (Fig. 3.4-a). Isto é mais fácil de ser visto na aproximação C_2 (linha contínua), onde y_p cai a um valor muito próximo de zero a *exatamente* $\theta = 0,5$, crescendo imediatamente à direita e à esquerda deste ponto. Esta curva é casada muito proximamente pela simulação Monte Carlo (círculos), exceto na região imediatamente à esquerda do mergulho. A diferença entre as duas curvas pode ser parcialmente devido a uma termalização insuficiente e ao tamanho finito da simulação, mas comparando-se com outras ordens de aproximação dentro do Método de Variação de Blocos, podemos inferir que a aproximação C_2 ainda não é uma solução exata para este problema. A aproximação *quasi*-química (linha tracejada) também é graficada, mostrando uma comparação *muito pobre* às outras curvas. A probabilidade de pares a segundos vizinhos w_p é mostrada na Fig. 3.5-b (escala linear), com uma boa comparação entre as duas curvas, e onde a transição de ordenamento a meia cobertura pode ser reconhecida como uma mudança na sua derivada com respeito a θ .

Uma transição muito mais suave é observada quando a energia repulsiva é dividida pela metade, como mostrado para y_p e w_p nas Figs. 3.6-a (escala logarítmica) e -b (escala linear), respectivamente, para $\Delta_l = 0,05$ eV e $\Delta_d = 0$. Um ordenamento parcial para a estrutura $c(2 \times 2)$ ainda está ocorrendo, como mostrado para y_p por um ponto de inflexão a meia cobertura na aproximação C_2 (linha contínua), e por uma pequena ‘depressão’ imediatamente à esquerda deste ponto na simulação Monte Carlo (círculos); para o resto do gráfico as curvas são idênticas. O mesmo é válido para w_p , como uma inflexão a meia cobertura. A aproximação *quasi* química também é mostrada em (a), divergindo das outras duas curvas na região central.

A comparação entre as Figuras 3.5 e 3.6 sugere que o aparecimento da fase ordenada $c(2 \times 2)$ deve ocorrer para uma dada energia de repulsão a esta temperatura. De fato, seguindo-se a aproximação C_2 sobre a linha $\theta = 0,5$, encontramos que y_p cai continuamente à medida que a razão $\Delta_l/k_B T$ cresce, como mostrado na Fig. 3.7 (a queda ‘abrupta’ em $\Delta_l/k_B T \simeq 3,108$ ocorre devido a instabilidades numéricas de arredondamento no

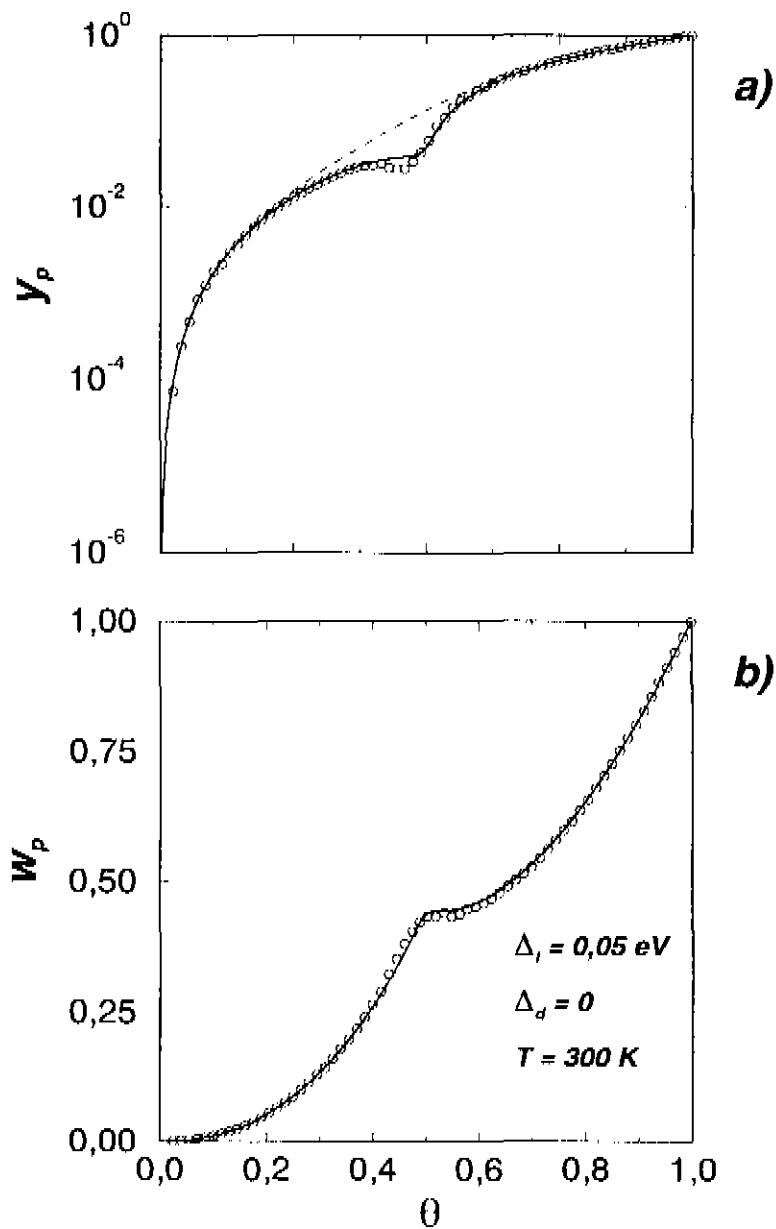


Figura 3.6: O mesmo que a Fig. 3.5, com $\Delta_l = 0,05 \text{ eV}$ e $\Delta_d = 0$.

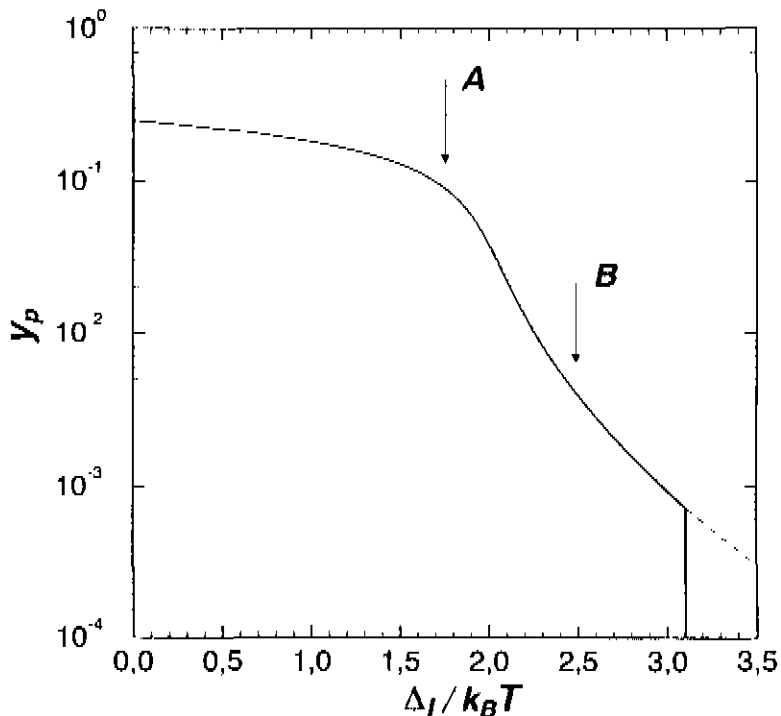


Figura 3.7: Probabilidade de pares a primeiros vizinhos y_p em função da energia reduzida $\Delta_l/k_B T$ com $\theta = 0,5$ dentro da aproximação C_2 . A curva tracejada é a continuação provável da curva que cai a zero devido a erros de arredondamento. O ponto **A** é o ponto a partir do qual a fase $c(2 \times 2)$ deve aparecer, de acordo com Payne *et al* (1991) e a posição **B** corresponde ao mínimo de dessorção da Fig. 3.10 com $\theta_0 = 1$.

procedimento autoconsistente; a curva correta provavelmente será de acordo com a linha tracejada). Isto é consistente com o resultado de $\Delta_l/k_B T \simeq 1,754$ acima do qual a fase $c(2 \times 2)$ deve estar presente, obtido por Payne *et al* (1991) utilizando o método da matriz de transferência (ponto **A** na Figura). O ‘mergulho’ na Fig. 3.5 e a ‘depressão’ na Fig. 3.6 correspondem, respectivamente, a o $\Delta_l/k_B T = 3,868$ e 1,934. Considerando-se a energia livre de Helmholtz $F = E - TS$, a transição de ordenamento corresponde a uma situação em que um mínimo da energia interna E pode ser obtido às custas de um mínimo da entropia S . Esta transição de fase pode, portanto, explicar os resultados de Cao (1994), que encontrou grandes variações no coeficiente de difusão de um sistema de gás-de-rede à medida que a energia de repulsão a primeiros vizinhos era variada. Este efeito de ordenamento ocorre aqui também devido à ausência de um termo de repulsão a segundos vizinhos. Com esta inclusão, a competição entre as duas repulsões aparece e a ordem de ‘tabuleiro de xadrez’ é destruída. Entretanto, um compromisso entre a energia interna e a entropia configuracional sempre vai existir para um mínimo da energia livre (Binder e Landau 1981, Payne *et al* 1991), e portanto um abaixamento de y_p pode ser sempre esperado para parâmetros de energia apropriados.

Uma situação mais simples, sem a presença da transição de ordenamento, ocorre devido à inclusão de um termo de repulsão a segundos vizinhos, como mostrado na Fig. 3.8, com $\Delta_l = 0,1$ eV e $\Delta_d = \Delta_l/2 = 0,025$ eV, dentro de uma aproximação de dipolo para as interações repulsivas. Uma comparação praticamente perfeita entre a simulação (círculos) e o cálculo autoconsistente é obtida tanto para y_p como para w_p .

Uma outra situação extrema ocorre na ausência da interação a primeiros vizinhos, mas com uma interação repulsiva a segundos vizinhos suficientemente alta, como apresentada na Fig. 3.9, com $\Delta_l = 0$ e $\Delta_d = 0,1$ eV, em que se pode ver um ‘mergulho’ para a probabilidade w_p (b), de forma muito semelhante à obtida para y_p na Figura 3.5. Aqui pode-se ver que ocorre também uma boa correspondência entre a simulação (círculos) e o cálculo autoconsistente (linha contínua), exceto na região imediatamente à esquerda de $\theta = 0,5$ para w_p , mas exata para y_p (a), que não apresenta nenhuma indicação direta do ordenamento, diferentemente de w_p em 3.5-b. O estado ordenado em $\theta = 0,5$ corresponde

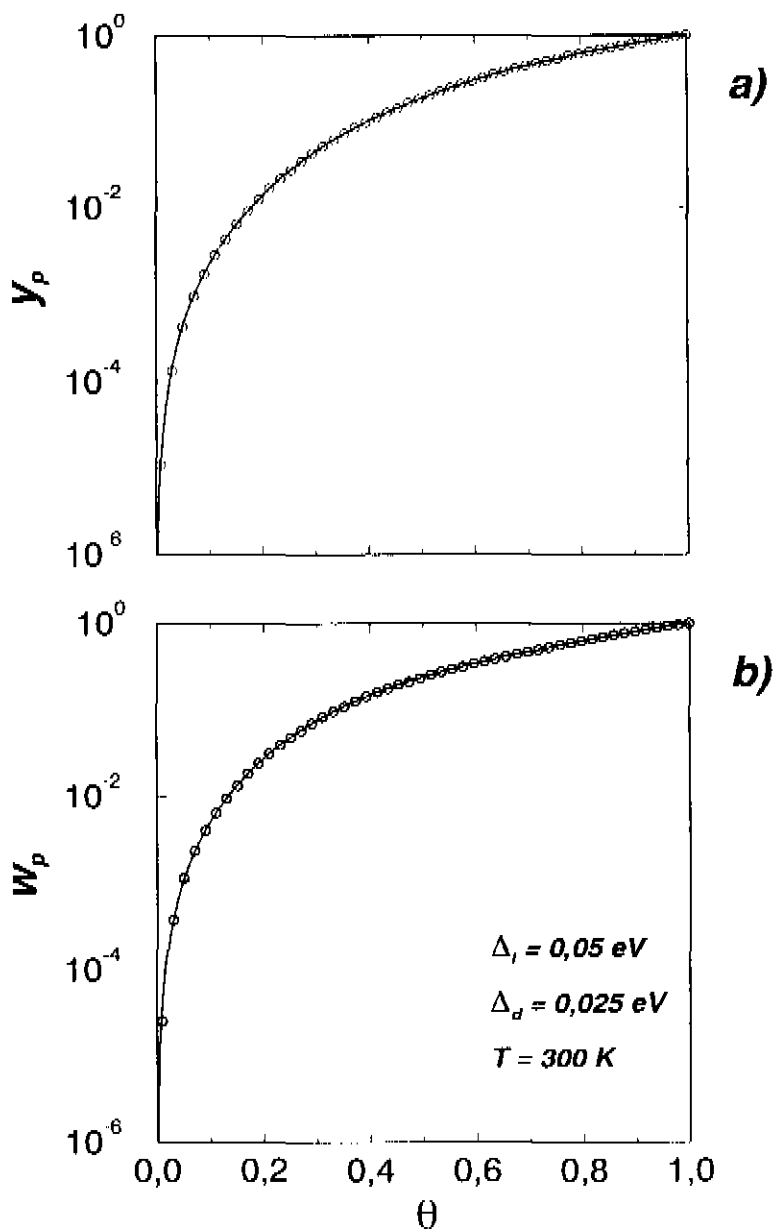


Figura 3.8: O mesmo que as Figs. 3.5 e 3.6, com $\Delta_l = 0,05 \text{ eV}$ e $\Delta_d = 0,025 \text{ eV}$.

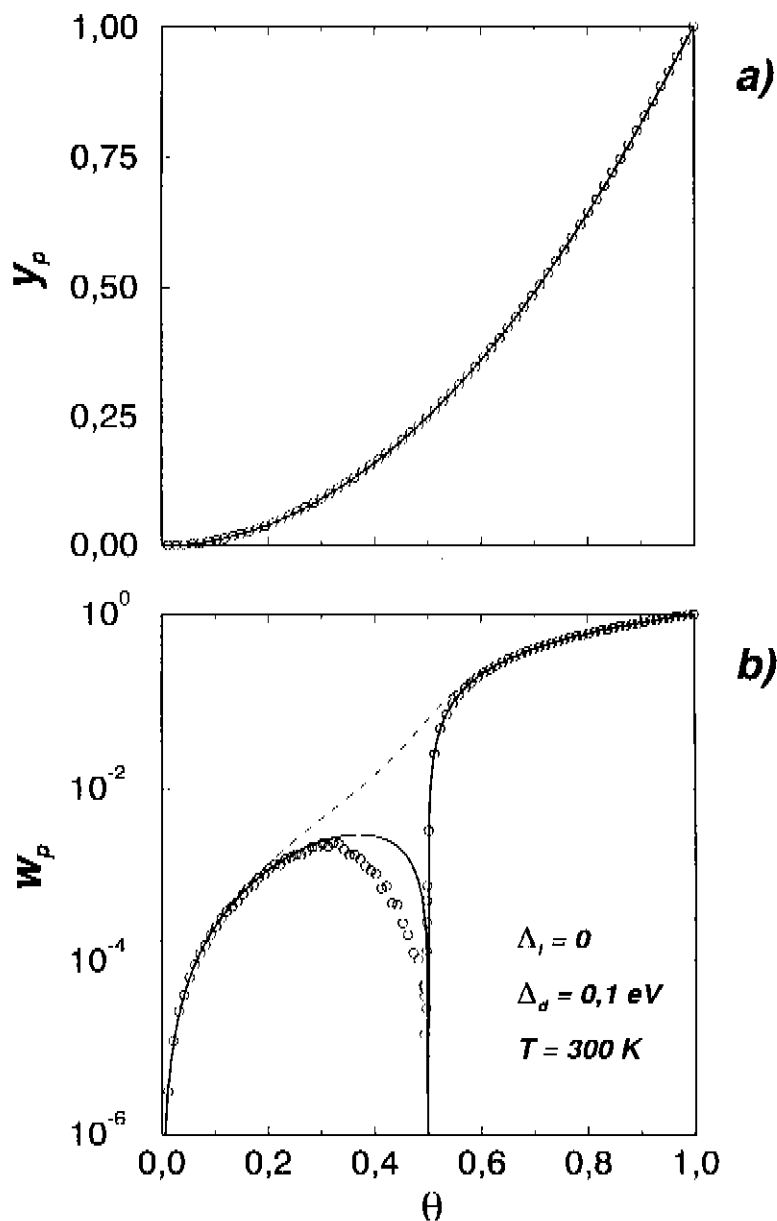


Figura 3.9: O mesmo que as Figs. 3.5, 3.6 e 3.8, com $\Delta_d = 0$ e $\Delta_l = 0,1$, mostrando uma transição de ordenamento para a fase $p(2 \times 2)$ (Figura 3.4 b) a $\theta = 0,5$.

à fase $p(2 \times 2)$ da Fig. 3.4 b. A linha tracejada em (b) é a aproximação *quasi*-química, que aqui também apresenta uma descrição muito pobre da probabilidade de pares.

As Figuras 3.5, 3.6, 3.8 e 3.9 mostram que a ordem local obtida pelas simulações Monte Carlo pode ser muito bem aproximada pela aproximação C'_2 , exceto nas regiões imediatamente à esquerda de $\theta = 0,5$ nos casos em que pelo menos um ordenamento parcial esteja ocorrendo, e podemos concluir portanto, que esta aproximação ainda é ‘incompleta’, apesar de ser suficiente para os nossos propósitos. Uma aproximação de ordem mais alta poderia ter sido utilizada aqui, mas isto implicaria em dificuldades numéricas na convergência devido a um número muito maior de variáveis independentes a ser tratado autoconsistentemente. Por outro lado, um valor suficiente para η deve ser buscado para garantir uma termalização suficiente, e desta forma as medidas das funções de correlação y_p e w_p no *quasi*-equilíbrio e a sua comparação com o Método de Variação de Blocos são um indicativo preciso de valor de η suficiente para a utilização em espectros de Dessorção a Temperatura Programada (próxima Seção).

Esta equivalência entre os dois métodos não deve surpreender, todavia, se reconhecermos que as taxas de difusão (3.2-a) e (-b) correspondem às regras do algoritmo de Metropolis (Apêndice A), que foi idealizado como um método prático de se *simular* a equação de estado para uma determinada Hamiltoniana. Por outro lado, o Método de Variação de Blocos (Apêndice C) é um cálculo *explícito* da equação de estado de um sistema de gás-de-rede dentro de determinada aproximação geométrica, e portanto *uma equivalência deve ser obtida se uma aproximação apropriada do Método for utilizada*, como foi encontrado com C'_2 .

Finalmente, as Figs. 3.5-a, 3.6 a e 3.9-b mostram que a aproximação *quasi*-química falha drasticamente na descrição da ordem local quando uma única energia de interação é considerada, exceto nos extremos de altas e baixas coberturas distantes das regiões ordenadas, e limitando portanto seriamente a sua aplicabilidade a problemas em cinética de reação e dessorção (Sales *et al* 1989, Smith e Zangwill 1994, Meng e Weinberg 1994, 1995).

3.4 Espectros de Dessorção a Temperatura Programada

Na Dessorção a Temperatura Programada (DTP) a derivada temporal da cobertura da superfície é registrada em função da temperatura, que é definida como uma função ‘programada’ do tempo, geralmente

$$T = T_0 + \beta t, \quad (1.7)$$

onde a dessorção procede a partir de uma cobertura inicial θ_0 (Seção 1.2).

Nas simulações de Monte Carlo Dinâmico de processos de DTP, o sistema foi inicializado cobrindo-se randomicamente $\theta_0 \cdot N_s$ sítios da rede quadrada, e deixando-o termalizar através de $\eta \sum_{ij} N_{dij}^{ij}$ passos de difusão. Então, para evento ocorrido, t e T são incrementados de acordo com (1.12) e (1.7), e após cada evento de dessorção os valores correntes de θ , t , T , y_p e w_p são registrados. Os resultados finais são obtidos como a média de 10 corridas independentes, e as derivadas temporais de θ e os valores absolutos acima são suavizados dentro do procedimento de Savitzky-Golay (Madden 1978, Press *et al* 1992, subrotina `savgol`).

As simulações são então comparadas às integrações das Equações (3.7) e (1.7) com um procedimento de Runge-Kutta de quarta ordem, utilizando um esquema de passo adaptativo (Press *et al* 1992, subrotinas `rk4` e `rkqd`), onde a cada chamada da função integrada, as frações h_i , d_i e y_1 são obtidas autoconsistentemente dentro do cálculo da aproximação C_2 para os valores correntes de $x_1 \equiv \theta$ e T .

Ao longo desta Seção foram utilizados $\nu_{des} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_{des} = 1,6 \text{ eV}$, $T_0 = 300 \text{ K}$ e $\beta = 5 \text{ K/s}$ para o cálculo dos espectros, e $\eta = 50$ e $\tau_{max} = 0,1 \text{ s}$ como parâmetros da simulação. Os espectros de DTP correspondendo aos parâmetros energéticos da Fig. 3.5, $\Delta_t = 0,1 \text{ eV}$ e $\Delta_d = 0$, estão apresentados na Fig. 3.10, com $\theta_0 = 1, 0,45$ e $0,25$ (de cima para baixo). Os círculos representam a simulação Monte Carlo e as linhas contínuas a aproximação de blocos. O espectro para $\theta_0 = 1$ é dividido em dois a meia cobertura em $T = \simeq 465 \text{ K}$, correspondendo ao aparecimento da fase $c(2 \times 2)$, com $\Delta_t/k_B T \sim 2,496$ e $y_p \simeq 4,18 \cdot 10^{-3}$ (ponto **B** na Fig. 3.7), onde a dessorção praticamente pára devido à quase absoluta ausência de pares disponíveis para a dessorção. Então, à medida que a

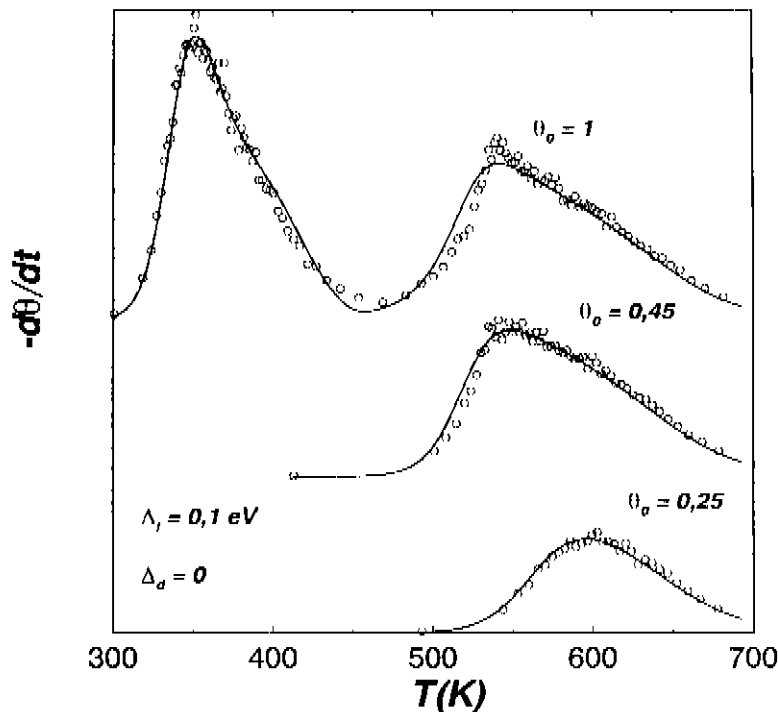


Figura 3.10: Espectros de DTP para $T_0 = 300$, $\beta = 4 \text{ K/s}$, $\nu_{des} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_{des} = 1,6 \text{ eV}$, $\Delta_i = 0,1 \text{ eV}$ e $\Delta_d = 0$, para coberturas iniciais $\theta_0 = 1, 0,4$ e $0,25$. As curvas de simulação estão representadas pelos círculos ($\tau_{max} = 0,1 \text{ s}$ e $\eta = 50$) e as aproximações de blocos pelas linhas contínuas.

temperatura cresce, a fase $c(2 \times 2)$ é vencida, e a dessorção pode recomeçar [um percurso semelhante sobre o diagrama de fase é encontrado para a dessorção não recombinativa (Sales *et al* 1989)]. Existe uma boa correspondência entre os resultados das simulações e da aproximação de blocos, exceto na região ao redor e imediatamente à direita do ponto de $\theta = 0,5$, onde a correspondência no *quasi*-equilíbrio é incompleta, como é visto nas Figuras 3.5 e 3.6. Uma comparação muito melhor é portanto obtida para $\theta_0 = 0,45$ e $0,25$.

Este último resultado mostra claramente como uma transição de ordem-desordem pode se apresentar em espectros de DTP. Picos múltiplos em espectros de dessorção térmica têm sido há muito tempo associados a interações repulsivas entre os adsorbatos (Adams 1974, Menzel 1975), mas a sua relação às fases ordenadas só foi possível

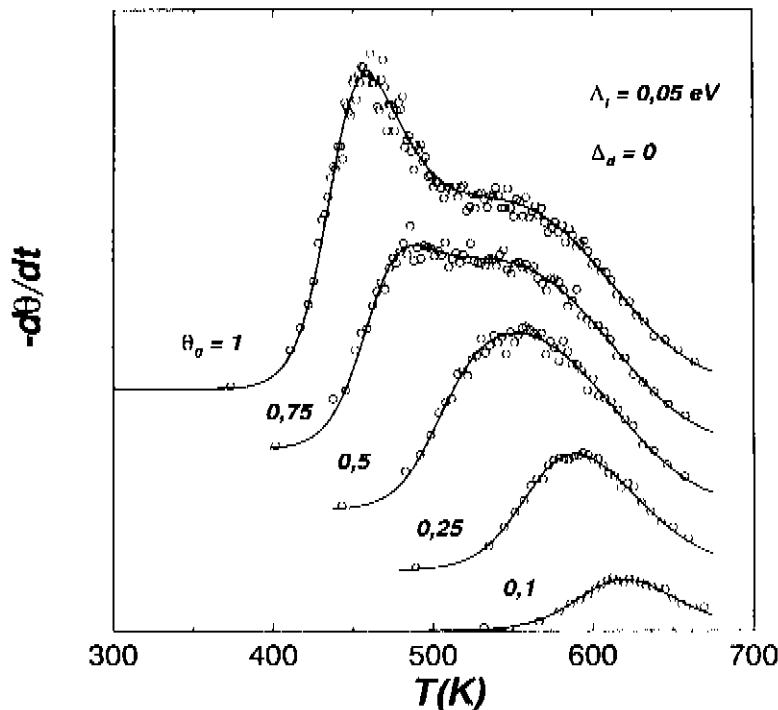


Figura 3.11: O mesmo que Fig. 3.10, com $\Delta_l = 0,05$ eV, para $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$.

com a utilização de procedimentos Monte Carlo (Sales *et al* 1989) ou de soluções aproximadas (Payne *et al* 1991) a modelos de gás-de-rede. A dependência das fases ordenadas é realçada aqui se considerarmos uma diferença conceitual entre a cinética de dessorção recombinativa e a não recombinativa: no caso recombinativo a taxa total de dessorção possui uma dependência direta do número total de pares disponíveis para a dessorção, $N_{AA} = \sum_{ij} N_{des}^{ij}$, em uma dependência de tipo ‘envelope’, e não somente na sua distribuição entre as multiplicidades N_{des}^{ij} com diferentes energias de ativação associadas devido às interações, $E_{des} = i\Delta_l + j\Delta_d$. Estruturas ordenadas são bem conhecidas no caso de hidrogênio adsorvido a baixas temperaturas e a meia cobertura em planos superficiais de índices baixos de metais como Ni, Co e Pd (Christmann 1986). Portanto uma situação similar à Figura 3.10 deve ocorrer com os picos β_1 e β_2 observados em espectros de DTP de H_2 a partir de Ni e Co (Cabrera 1990, 1993) e W(100) (Menzel 1975).

Uma correspondência muito melhor entre as simulações Monte Carlo e as aproximações de blocos é mostrada nas Figs. 3.11 e 3.12, com os parâmetros energéticos das Figs. 3.5 (Δ_l

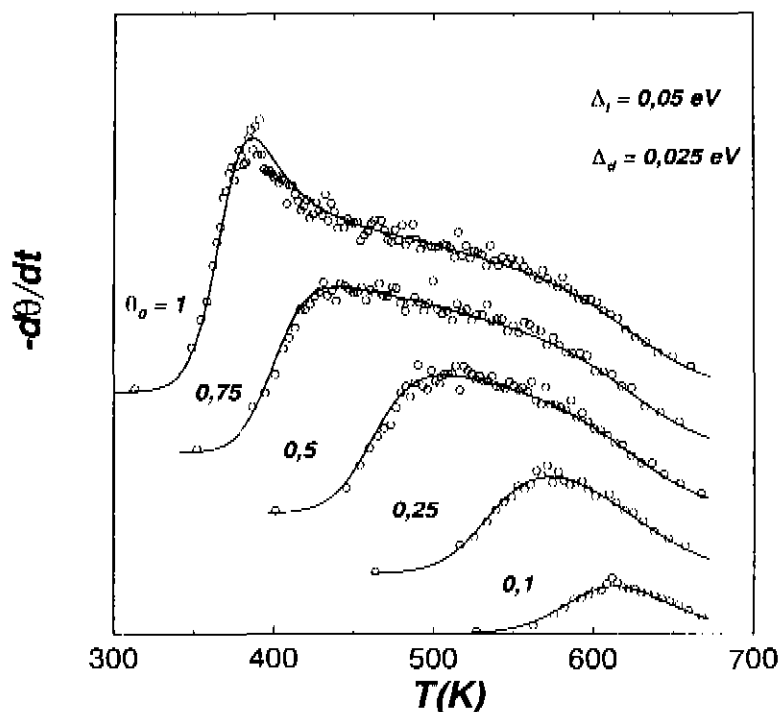


Figura 3.12: O mesmo que as Figs. 3.10 e 3.11, com $\Delta_l = 0,05$ eV, $\Delta_d = 0,025$ eV.

$= 0,05$ eV e $\Delta_d = 0$) e 3.6 ($\Delta_l = 0,05$ eV e $\Delta_d = 0,025$ eV), respectivamente, para $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$ (de cima para baixo). Um alargamento de picos mais ‘convencional’ é observado aqui como uma sobreposição contínua devido às diferentes energias de ativação que surgem com as interações entre os adsorbatos. As pequenas diferenças na última figura se devem a uma aproximação incompleta das frações y_p^{ij} pelos blocos h_i na Eq. (3.7) devido à presença das repulsões muito intensas.

3.5 Caso atrativo - Estreitamento dos espectros de dessorção

Os resultados das seções anteriores podem ser estendidos para as interações *atrati-vas* entre os adsorbatos, *ie* com $\Delta_l, \Delta_d < 0$, mostrando-se que a equivalência entre as simulações Monte Carlo e a aproximação de blocos também é válida nesta região para a ordem local no equilíbrio e para a cinética de dessorção. Com as interações atrativas, os adsorbatos tendem a ficar aglomerados, formando ‘ilhas’, mesmo a baixas coberturas,

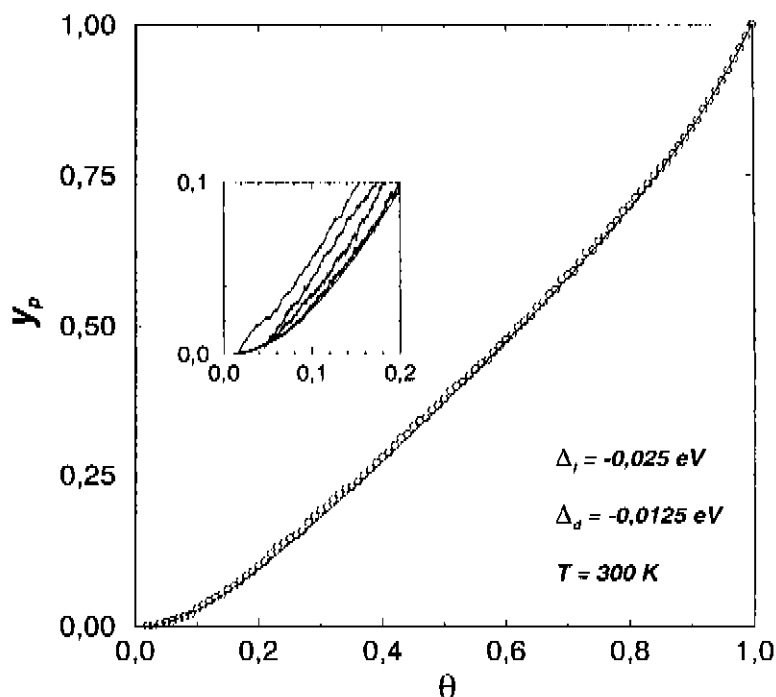


Figura 3.13: Probabilidade de pares a primeiros vizinhos y_p em função da cobertura θ , para $\Delta_l = -0,025$ eV e $\Delta_d = -0,0125$ eV, a 300 K. Os círculos representam a simulação Monte Carlo com $\eta = 2000$ e a linha contínua a aproximação C_2 .

resultando portanto em um aumento das probabilidades de pares y_p e w_p com relação ao caso aleatoriamente desordenado, $y_p, w_p > \theta^2$. Isto poderia, em princípio facilitar os processos de dessorção, pois existem agora mais pares disponíveis, mas isto é compensado por um aumento excessivo nas energias de ativação requeridas, o que torna o processo mais difícil.

A aglomeração dos adsorbatos maximiza desta forma o número total de eventos de dessorção em relação aos de difusão, que agora devem ocorrer principalmente nas ‘bordas’ das ilhas formadas pelos adsorbatos, o que também deve implicar em dificuldades na termalização utilizando-se o procedimento da Seção 3.1. Desta forma, as condições de renormalização para a difusão (3.5-a) e (-b) são estendidas de acordo com

$$\sum_{ij} N_{dif}^{ij} r_{dif}^{ij} \geq \eta N_{des}^{ij} r_{des}^{ij} ;$$

isto pode representar uma termalização ‘excessiva’ em algumas regiões do processo, mas

em simulações Monte Carlo um excesso de termalização nunca é um problema, exceto pelo tempo de cálculo envolvido, mas o contrário pode comprometer seriamente os resultados de uma simulação. Entretanto, apesar da inclusão acima, foi necessário um valor de $\eta = 2000$, muito maior que o utilizado para os casos repulsivos (valores típicos de 50 a 200), para que fossem obtidos resultados comparáveis aos cálculos autoconsistentes da aproximação de blocos no *quasi-equilíbrio*, como mostrado na Fig. 3.13 para a probabilidade de pares y_p , com $\Delta_l = -0,025$ eV, $\Delta_d = -0,0125$ eV, e $T = 300$ K, seguindo-se o procedimento da Seção 3.3. Aqui é obtida uma boa correspondência entre a simulação (círculos) e a aproximação C_2 (linha contínua), mas as dificuldades com a termalização podem ser observadas no inserto, com $\theta \leq 0,2$, em que se mostra a divergência das simulações com a aproximação C_2 à medida que η diminui - de cima para baixo, $\eta = 100, 400, 1000$ e 2000, e a curva suave corresponde à aproximação de blocos. Estes resultados mostram que a termalização é extremamente difícil nos casos com energias atrativas, em que o processo de Monte Carlo pode ficar ‘preso’ em mínimos locais da energia livre, e portanto pode se inferir portanto que a dificuldade de termalização deve ser crescente com o valor das energias atrativas.

Os espectros de DTP com os valores de Δ_l e Δ_d utilizados acima estão apresentados na Fig. 3.14, com $E_d = 1,6$ eV, $T_0 = 300$ K e $\beta = 5$ K/s, para as coberturas iniciais $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5$ e $0,25$, apresentando também uma boa comparação entre as simulações (círculos) e a aproximação de blocos (linhas contínuas). Os parâmetros da simulação utilizados aqui foram $\eta = 2000$ e $\tau_{max} = 0,1$ s. Aqui observa-se que o máximo de dessorção se desloca para temperaturas maiores com coberturas iniciais crescentes, ao contrário do que ocorre quando as interações são nulas (processo de segunda ordem) ou repulsivas (Seção anterior). Isto pode ser explicado a partir da aglomeração dos adsorbatos em ‘ilhas’ devido às interações atrativas; a reação de dessorção deve ocorrer preferencialmente nas bordas das ilhas, que são as regiões onde as energias de ativação para dessorção são menores, devido ao menor número de vizinhos dos pares dessorventes. Para $\theta \lesssim 0,5$, o perímetro total das ilhas cai em relação à cobertura à medida que esta cresce, o que significa que coberturas maiores necessitam de temperaturas mais altas.

A partir desta discussão podemos comparar diretamente as cinéticas de dessorção

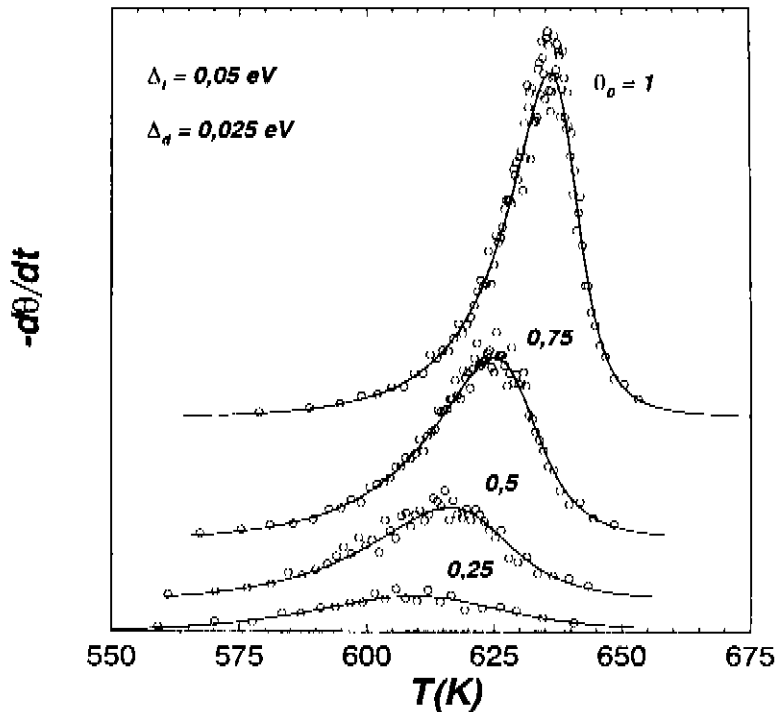


Figura 3.14: Espectros de DTP para $T_0 = 300$, $\beta = 5 \text{ K/s}$, $\nu_{des} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_{des} = 1,6 \text{ eV}$, $\Delta_l = -0,025 \text{ eV}$ e $\Delta_d = -0,0125 \text{ eV}$, para coberturas iniciais $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5$ e $0,25$. As curvas de simulação estão representadas pelos círculos ($\tau_{max} = 0,1 \text{ s}$ e $\eta = 50$) e as aproximações de blocos pelas linhas contínuas.

repulsivas e atrativas, como é mostrado na Fig. 3.15, para os espectros de DTP com $\theta_0 = 1$, $\beta = 5 \text{ K/s}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $\Delta_l = +0,05, +0,025, 0, -0,025$ e $-0,05 \text{ eV}$, e $\Delta_d = \Delta_l/2$, utilizando-se a aproximação de blocos. Aqui, à medida que as interações se tornam menores e negativas, os máximos dos espectros migram para as temperaturas mais altas. No caso repulsivo, para $\theta > 0,5$ (lado esquerdo do espectro), as interações tendem a ‘empurrar’ a dessorção, o que faz com que esta possa se iniciar a temperaturas menores à medida que a magnitude de interação cresce; por outro lado, para $\theta > 0,5$ (lado direito), a repulsão tende a ‘afastar’ os adsorbatos, dificultando a formação de pares e portanto a dessorção. O efeito geral é um alargamento do espectro pelos dois lados e um deslocamento do máximo para temperaturas menores à medida que a magnitude de interação cresce.

No caso atrativo, ao contrário, é cada vez mais difícil se ‘arrancarem’ os adsorbatos à

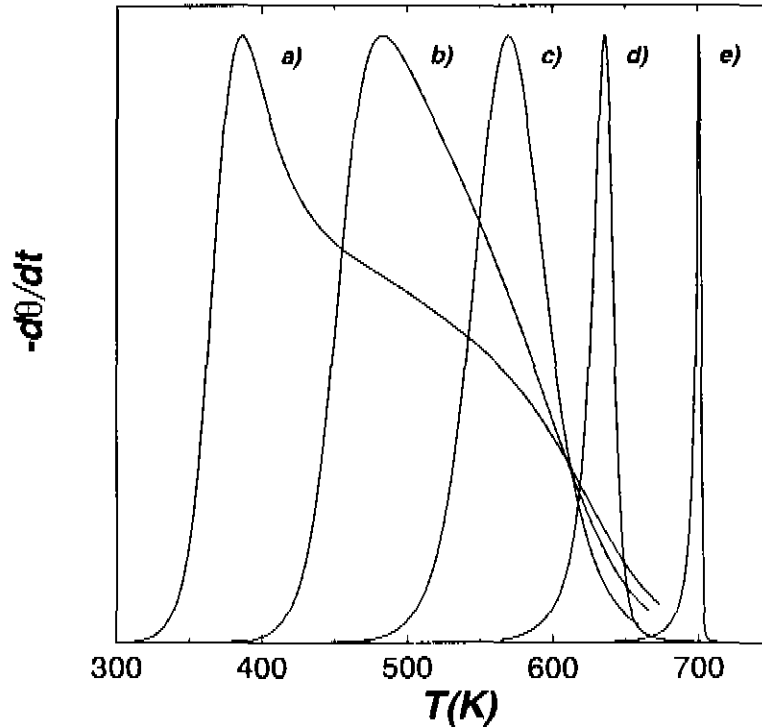


Figura 3.15: Espectros de DTP com $\theta_0 = 1$, $\beta = 5$ K/s, $T_0 = 300$ K, $E_{des} = 1,6$ eV, com $\Delta_d = \Delta_l/2$, e $\Delta_l = +0,05$ eV [(a) Fig. 3.12], $+0,025$ eV (b), 0 [(c) processo de segunda ordem], $-0,025$ eV [(d) Fig. 3.14] e $-0,05$ eV (e), utilizando-se a aproximação de blocos. As curvas estão normalizadas pelos seus máximos.

medida que as interações crescem, e por isto ocorre um deslocamento dos máximos para a direita. Além disso, dado que a dessorção ocorre pelas bordas das ilhas, a dessorção tende a se concentrar em um único valor para a energia de ativação (devido ao menor número de vizinhos), de onde a subida exponencial e a queda abrupta, resultando em espectros mais comprimidos à medida que as interações crescem.

Capítulo 4

Conclusões e comentários finais

Neste trabalho aplicamos um procedimento de Monte Carlo Dinâmico (Gillespie 1977, Fichthorn e Weinberg 1991), em que a evolução temporal de um sistema é obtida a partir das taxas dos processos individuais, para a simulação de processos de Dessorção a Temperatura Programada de uma espécie diatômica adsorvida em uma superfície sólida (metálica) representada por uma rede quadrada, considerando-se os processos locais de dessorção recombinativa e difusão superficial dos adsorbatos entre sítios. Foram tomadas duas situações básicas: na ausência de interações energéticas entre os adsorbatos, e considerando-se interações repulsivas (ou atrativas) a primeiros e segundos vizinhos. De uma forma geral, foi considerado o limite de difusão rápida em relação à adsorção, o que garante que a camada de adsorbatos deve estar sempre em uma situação de *quasi*-equilíbrio com relação aos processos de dessorção, e assim pode-se mostrar que a cinética de dessorção depende diretamente da ordem local dos adsorbatos induzida pelas interações.

Na ausência de interações isto significa que a ordem local é a própria desordem aleatória, e pode-se mostrar uma equivalência quantitativa entre a cinética obtida pelo procedimento Monte Carlo e a da equação diferencial de segunda ordem de Polanyi-Wigner para a dessorção. Com a inclusão das interações, a equivalência para a ordem local é obtida com a utilização da aproximação C_2 dentro do Método de Variação de Blocos de Kikuchi (1951, Kikuchi e Brush 1967), obtendo-se assim também uma boa equivalência para a cinética de dessorção.

A equivalência quantitativa obtida aqui entre os dois procedimentos deveria ser esperada, pois no fundo são dois tratamentos possíveis para a Equação Mestre (Gillespie 1977). Em termos práticos, esta equivalência tem duas aplicações imediatas:

- i) é mostrado aqui que o procedimento de Monte Carlo Dinâmico fornece a evolução temporal de um sistema estocástico, mesmo com a inclusão de um re-escalamento passo-a-passo de um processo em relação ao outro, e desde que sejam levados em conta problemas como termalização e efeito de tamanho;
- ii) a simulação Monte Carlo pode ser convenientemente substituída por um formalismo de equações diferenciais desde que a cinética do sistema dependa diretamente de uma condição de *quasi-equilíbrio* que esteja apropriadamente descrita.

Estes dois pontos merecem alguns comentários adicionais: as simulações de Dessorção a Temperatura Programada apresentadas aqui são uma 'demonstração de força' do procedimento Monte Carlo, dado que elas envolvem duas diferentes classes de processos básicos interrelacionados, difusão e desorção, com taxas de transição que são também uma função direta do tempo. As simulações Monte Carlo são, entretanto, relativamente 'caras' em termos de esforço computacional e carregam imprecisões devido ao 'ruído estatístico' que podem só parcialmente ser suavizadas com a combinação de diversos experimentos computacionais ou com o uso de filtros digitais. As aproximações de blocos, por outro lado, são cálculos muito mais rápidos com resultados 'suaves' mas, como visto com o caso C_2 , elas podem ser incompletas como aproximação, ou se tornar muito complicadas à medida que o número de variáveis cresce com a ordem da aproximação, levando também a problemas de convergência numérica. Este é, retornando, um ponto de vantagem para as simulações Monte Carlo, pois estas podem sempre ser definidas por um conjunto simples de regras probabilísticas.

Dentro da discussão acima, a aplicação direta da aproximação de blocos não pode se estender muito além das cinéticas de desorção e adsorção de uma única espécie (monoatômica ou diatômica) dentro de uma descrição de gás-de-rede, quando o interesse maior seria exatamente o dos casos mais gerais de processos de superfície, como o

de reação catalíticas em superfícies metálicas, envolvendo possivelmente processos de reconstrução de superfície, difusão subsuperficial, etc. Desta forma, pode-se buscar sempre uma combinação dos dois procedimentos, utilizando-se a aproximação de blocos como um substituto de uma parte da simulação Monte Carlo, ou utilizando-a para ‘calibrar’ ou testar a terminalização de partes estanques da simulação. Dentro desta linha, um caso muito interessante a ser estudado é o das reações catalíticas do tipo $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ sobre Pd ou Pt, testando-se o comportamento oscilatório das reações (Ertl 1990), e incluindo-se fenômenos de ‘iluminação’ de uma das espécies [oxigênio (Silverberg e Ben-Shaul 1987, Mai *et al* 1994)], e incluindo também os processos de reconstrução superficial na presença de uma ou outra das espécies envolvidas.

Método de Monte Carlo e algoritmo de Metropolis

O termo Monte Carlo é o nome genérico dado aos métodos de simulação computacional que estejam baseados na utilização de *números aleatórios* ou *randômicos*. O nome do método é uma alusão à cidade de Monte Carlo, no principado de Mônaco, famosa pelos seus cassinos e jogos de azar (Sobol 1983). A essência da simulação Monte Carlo é a de se tratar um problema a partir de um conjunto finito de pontos ou eventos que seja estatisticamente representativo (*ie* uma amostragem) do número total de pontos ou eventos muito grande e impossível de ser tratado diretamente. Este conjunto de pontos ou eventos é gerado, elemento a elemento, a partir da *função de densidade de probabilidade* $p(\vec{r})$, no caso de um espaço de configurações contínuo \vec{r} , ou do conjunto de probabilidades $\{p_k\}$, no caso de configurações discretas de tipo k . Estas probabilidades estão sujeitas às condições de normalização,

$$\int d\vec{r} p(\vec{r}) = 1$$

ou

$$\sum_k p_k = 1 .$$

Um evento é escolhido a partir das probabilidades acima tomando-se uma variável aleatória ρ , equitativamente distribuída dentro do domínio contínuo de 0 a 1. Considerando-se \vec{r} como sendo o espaço unidimensional x , um ponto x_i é escolhido como

$$\rho = \int_{-\infty}^{x_i} dx p(x) . \quad (\text{A.1})$$

No caso de um espaço multidimensional $\vec{r} = h_1\hat{r}_1 + h_2\hat{r}_2 + \dots$, a obtenção de um ponto \vec{r}_i envolve a aplicação do procedimento acima para cada projeção $h_k^{(i)}$ de \vec{r}_i ,

$$\rho_k = \frac{\int_{-\infty}^{h_k} dh_k \int_{-\infty}^{+\infty} dh_{k+1} \dots p(h_1, h_2, \dots, h_k, h_{k+1}, \dots)}{\int_{-\infty}^{+\infty} dh_k \int_{-\infty}^{+\infty} dh_{k+1} \dots p(h_1, h_2, \dots, h_k, h_{k+1}, \dots)},$$

onde as projeções h_1, h_2, \dots, h_{k-1} foram anteriormente determinadas pelo mesmo procedimento, utilizando-se um número randômico ρ_k independente para cada um. No caso de configurações discretas, um determinado evento i é escolhido de acordo com

$$\sum_{k=1}^i p_k \geq \rho. \quad (\text{A.2})$$

Dentro do procedimento acima, podem se gerar conjuntos de pontos que se caracterizam por terem as mesmas definições de probabilidades, ou então seqüências de eventos em que as probabilidades do próximo evento dependem explicitamente dos eventos ocorridos até então, caracterizando uma *cadeia de Markov*. Neste último caso, uma boa amostragem estatística pode envolver diversas seqüências independentes.

Em termos computacionais, não é possível se obter um gerador de números verdadeiramente aleatórios, e é necessário recorrer-se ao uso de geradores de números *pseudo-aleatórios* (*pseudo-randômicos*). Uma seqüência de números pseudo-aleatórios será, desta forma, sempre uma seqüência determinística, em que um determinado número ρ_k é obtido em função do número anterior ρ_{k-1} , ou também dos números anteriores a este, mas de forma que a correlação entre dois números da seqüência, $\langle \rho_k \rho_{k+N} \rangle$, seja mínima. A forma mais simples e genérica de um gerador de números pseudo-aleatórios é o chamado *gerador de Lehner* (Piehler e Zschiesche 1978, James 1990), gerando uma seqüência determinística de números inteiros p_i a partir da fórmula recursiva,

$$p_{i+1} = (c \cdot p_i) \bmod m, \quad (\text{A.3})$$

onde c e m são constantes inteiras, e a operação **mod** significa o menor valor não nulo da divisão inteira de $(c \cdot p_i)$ por m . A seqüência acima é cíclica com período m , ou seja, $p_{i+m} = p_i$, e m é geralmente tomado como $m = 2^r$, onde r costuma ser a precisão de cálculo do

computador em *bits* ($r = 32, 64, \dots$). A variável randômica ρ_i é obtida diretamente de p_i como $\rho_i = p_i/m$, resultando sempre em um número real maior ou igual a 0 e menor que 1. A vantagem do gerador acima é basicamente a sua simplicidade, mas ele pode apresentar problemas de precisão (números negativos, correlações muito fortes entre números muito próximos da seqüência), dependendo também dos parâmetros e do computador utilizados, e por isto geradores mais sofisticados têm sido utilizados (Binder e Stauffer 1987, Press *et al* 1992). De fato, um gerador de números pseudo aleatórios não apropriado pode apresentar resultados catastróficos (Brown 1993, Matthews 1995)!

Uma das aplicações mais utilizadas do método de Monte Carlo em Física da Matéria Condensada e Física Estatística em geral, e freqüentemente confundida com o próprio método em si, é o *algoritmo de Metropolis* (Metropolis *et al* 1953, Binder e Stauffer 1987), que gera uma seqüência de pontos no espaço de fase das configurações que segue a distribuição estatística nas energias correspondente à distribuição de Boltzmann (*ensemble* canônico). Assim, dado um espaço de fase que represente todas as coordenadas dos elementos de um sistema físico onde \vec{q}_i é um ponto deste espaço, e dada uma função Hamiltoniana $H(\vec{q}_i)$ que descreva a energia interna deste sistema com esta configuração, uma nova configuração \vec{q}_{i+1} é obtida a partir de \vec{q}_i seguindo-se o procedimento abaixo (van Gunsteren e Berendsen 1990)

- i) uma nova configuração \vec{q}_i' é obtida fazendo-se uma pequena modificação sobre \vec{q}_i , $\vec{q}_i' = \vec{q}_i + \Delta\vec{q}_i$, onde $\Delta\vec{q}_i$ significa um pequeno deslocamento (no caso de configurações contínuas) ou alteração (configurações discretas) randômicos de uma ou mais componentes ou projeções de \vec{q}_i . Assim, por exemplo, no caso de um sistema contínuo como um fluido de Lennard-Jones, isto significa escolher uma das N partículas componentes do sistema, e para cada uma das coordenadas x , y e z é escolhido um deslocamento entre $-R$ e $+R$, $\Delta x_i = (1 - 2\rho)R$, onde R é um valor máximo para o deslocamento; no caso de um sistema discreto como o modelo de Ising isto significaria que um dos N sítios da rede é escolhido, e o seu *spin* alterado (*flipped*).

ii) a nova configuração \vec{q}_i' é então aceita ou rejeitada utilizando-se como base a diferença na função de energia total entre as duas configurações, $\Delta E = \mathcal{H}(\vec{q}_i') - \mathcal{H}(\vec{q}_i)$. A transição é *sempre* aceita se $\Delta E \leq 0$, mas aceita somente com probabilidade $\exp(-\Delta E/k_B T)$ se $\Delta E > 0$ [i.e se $\rho \leq \exp(-\Delta E/k_B T)$, onde ρ é um número randômico entre 0 e 1]. Se a configuração é aceita, a configuração \vec{q}_i' se torna a nova configuração da seqüência, $\vec{q}_{i+1} \leftarrow \vec{q}_i'$, caso contrário o passo (i) é repetido para novas configurações \vec{q}_i'' , \vec{q}_i''' , ..., até que uma delas seja finalmente aceita.

A seqüência de configurações gerada desta forma deve ser representativa da distribuição de Boltzmann para a Hamiltoniana $\mathcal{H}(\vec{q})$ à temperatura T , que é tomada como a temperatura de um ‘banho’ térmico ao qual o sistema está submetido. De fato, dadas duas configurações \vec{q}_1 e \vec{q}_2 , com energias $E_1 = \mathcal{H}(\vec{q}_1)$ e $E_2 = \mathcal{H}(\vec{q}_2)$, tal que $E_1 < E_2$, a probabilidade do sistema transitar de \vec{q}_1 para \vec{q}_2 é exatamente 1, enquanto que a probabilidade do processo inverso ocorrer é $\exp[-(E_2 - E_1)/k_B T]$. Supondo-se então um *ensemble* de sistemas em equilíbrio térmico, e tomando-se p_1 e p_2 como as probabilidades de que ocorram as configurações \vec{q}_1 e \vec{q}_2 , a partir da condição de *balanço detalhado* entre estes dois estados, temos

$$p_2 \cdot 1 = p_1 \cdot \exp[-(E_2 - E_1)/k_B T], \quad (\text{A.4})$$

tal que

$$p_1/p_2 = e^{-E_1/k_B T}/e^{-E_2/k_B T}, \quad (\text{A.5})$$

de onde se pode ver que a probabilidade p_i de que uma configuração \vec{q}_i ocorra é sempre proporcional a $\exp(-E_i/k_B T)$ (van Gunsteren e Berendsen 1990), o que está de acordo com a distribuição de Boltzmann. O ponto forte da amostragem de Metropolis é que a partir de um ponto qualquer do espaço de fase das configurações, a seqüência gerada procura sempre ‘convergir’ para região de ‘pontos mais relevantes’ correspondente àquela temperatura, fugindo por exemplo das regiões de energias muito altas.

A obtenção da distribuição de Boltzmann pressupõe, entretanto, uma condição de balanço detalhado no equilíbrio, o que não costuma ser verdade para os primeiros termos da seqüência quando o sistema é inicializado em um estado muito distante do equilíbrio (i.e

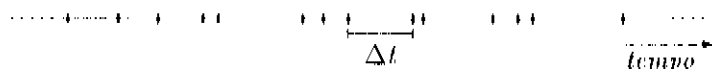
em uma configuração com probabilidade extremamente baixa de ocorrer). Desta forma, a parte inicial da seqüência de configurações é normalmente desprezada, até que um subconjunto local desta seqüência possa ser considerado ‘termalizado’. A questão da termalização é um dos pontos críticos das simulações do tipo Metropolis e Monte Carlo em geral, ou seja, até que ponto uma simulação deve ser seguida antes que o estado de equilíbrio seja obtido.

Em simulações do tipo Metropolis uma preocupação constante em termos do esforço computacional é a ‘taxa de rejeição’, ou a freqüência com que as configurações são propostas mas rejeitadas, o que implica em um desperdício muito grande de tempo nos cálculos dos termos de energia e no teste de aceitação em si. Desta forma, são utilizadas diversas técnicas de otimização para manter esta taxa a mais baixa possível, em geral ao redor de 50%, variando-se por exemplo a magnitude das alterações. Por outro lado, em sistemas discretos do tipo gás de rede é possível se conhecer *a priori* exatamente quais as transições possíveis, e com quais probabilidades. Isto é utilizado dentro do algoritmo de Bortz (Bortz *et al* 1975), em que o processo de proposição e teste de configurações é substituído por uma lista contendo todos os eventos (transições) possíveis, pesados pelas suas probabilidades correspondentes, e a partir das quais um deles é aleatoriamente escolhido. Cada evento ocorrido implica na reatualização da lista de eventos devido às novas transições possíveis a serem incluídas e a exclusão das que foram impossibilitadas. Este procedimento resulta em um grande ganho de desempenho computacional, principalmente nos estágios após o equilíbrio ser alcançado, em que a ‘taxa de rejeição’ de novos eventos no procedimento convencional passaria a ser muito alta.

Apêndice B

Processos de Poisson

O Processo de Poisson se caracteriza por uma seqüência de eventos ao longo de uma variável contínua (por exemplo, o tempo), e cuja probabilidade de ocorrência é definida por uma dada taxa ou freqüência. Exemplos diretos são os eventos de decaimento nuclear ao longo do tempo (Evans 1955), a chegada de clientes em caixas de lojas ou supermercados, a ocorrência de mofos (por área), etc. Um exemplo de uma seqüência de eventos ocorrendo ao longo do tempo com taxa temporal r está ilustrada abaixo (Cooper 1969),



onde se pode verificar uma grande ‘variância’ entre os intervalos de tempo Δt entre eventos sucessivos. A análise estatística sobre os Processos de Poisson procura, portanto, encontrar a probabilidade de que o intervalo de tempo entre eventos sucessivos seja Δt , ou mais genericamente, a probabilidade de que em um determinado intervalo de tempo Δt ocorram n eventos, $P_n(\Delta t)$.

Um dos pressupostos do Processo de Poisson é o de que os eventos que ocorrem em intervalos de tempo não sobrepostos são independentes; além disso, a probabilidade de ocorrer um (único) evento em um intervalo de tempo Δt , quando $\Delta t \rightarrow 0$, é $r\Delta t$ - desta forma é possível se definir um intervalo de tempo $\delta t \rightarrow 0$, tal que durante este intervalo possa ocorrer *ao máximo* um único evento, com probabilidade $r\delta t$ (Fiechthorn e Weinberg 1991).

Dados dois intervalos de tempo adjacentes e não sobrepostos, entre 0 e t , e entre t e $t + \delta t$, e dado $P_0(\Delta t)$ como a probabilidade de que não ocorra *nenhum* evento no intervalo

Δt , a probabilidade de que não ocorra nenhum evento em $(0,t)$ é $P_0(t)$, e a probabilidade de que não ocorra nenhum evento em $(t,t+\delta t)$ é $P_0(\delta t) = 1 - r\delta t$, e portanto a probabilidade de que não ocorra nenhum evento em $(0,t+\delta t)$ é

$$P_0(t+\delta t) = P_0(t)(1 - r\delta t) ,$$

que pode ser reescrito como

$$\frac{P_0(t+\delta t) - P_0(t)}{\delta t} = -rP_0(t) ,$$

e dado que $\delta t \rightarrow 0$,

$$P_0'(t) - P_0(t) = -rP_0(t) ,$$

e lembrando-se que $P_0(0) = 1$, a integração desta equação leva finalmente a

$$P_0(t) = e^{-rt} .$$

Considerando-se a probabilidade de que ocorram n eventos no intervalo de tempo entre 0 e $t + \delta t$, $P_n(t + \delta t)$, esta pode ser decomposta em: (1) a probabilidade de que ocorram $n - 1$ eventos em $(0,t)$, e um evento em $(t,t + \delta t)$, e (2), a probabilidade de que ocorram n eventos em $(0,t)$ e nenhum evento em $(t,t + \delta t)$, esquematicamente:

$$\begin{aligned} P_n(t + \delta t) &= P_{n-1}(t)P_1(\delta t) + P_n(t)P_0(\delta t) \\ &= P_{n-1}(t)r\delta t + P_n(t)(1 - r\delta t) , \end{aligned}$$

de onde pode ser derivada a relação de recorrência para $P_n(t)$,

$$P_n'(t) = -r[P_n(t) - P_{n-1}(t)] .$$

Aplicando-se esta relação para $n = 1$, temos

$$P_1'(t) = -r[P_1(t) - e^{-rt}] ,$$

que tem como solução direta:

$$P_1(t) = rt e^{-rt} .$$

Seguindo-se a série para valores subsequentes de n ,

$$\begin{aligned} P_2(t) &= \frac{(rt)^2}{2} e^{-rt} \\ P_3(t) &= \frac{(rt)^3}{6} e^{-rt} \\ &\vdots \end{aligned}$$

o que para um termo genérico de ordem n resulta em uma *distribuição de Poisson* com parâmetro rt (Cooper 1969),

$$P_n(t) = \frac{(rt)^n}{n!} e^{-rt} .$$

Usando-se esta distribuição pode-se mostrar a 'completeza' do conjunto de probabilidades,

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n(t) = e^{-rt} \sum_n \frac{(rt)^n}{n!} = e^{-rt} \cdot e^{rt} \equiv 1 .$$

Podemos agora estimar a distribuição dos intervalos de tempo entre os eventos sucessivos. Desta forma, o elemento de probabilidade de que não ocorra um evento entre 0 e t , mas de que ocorra exatamente um evento entre t e $t + dt$ é (Evans 1955, Cap 26)

$$dP_t = P_0(t) r dt = r e^{-rt} dt ,$$

o que leva à *função de densidade de probabilidade do intervalo de tempo entre eventos sucessivos* (Fichthorn e Weinberg 1991),

$$f_t(t) = \frac{dP_t}{dt} = r e^{-rt} ;$$

integrando-se sobre todos os valores de t ,

$$\int_0^{\infty} f_t(t) dt = \int r e^{-rt} dt = -e^{-rt} \Big|_0^{\infty} = 1 ,$$

o que mostra que a condição de completeza é satisfeita. Calculando-se o valor médio dos intervalos de tempo, obtém-se o valor esperado do inverso da taxa temporal (Spiegel 1973),

$$\bar{t} = \int t f_t(t) dt = \int r t e^{-rt} dt = r \frac{\Gamma(2)}{r^2} = \frac{1}{r} .$$

Utilizando-se a função de densidade de probabilidade é conveniente obter-se uma distribuição dos intervalos de tempo em função de uma variável contínua e equitativamente

distribuída. Desta forma, tomando-se uma variável ρ , tal que $t \rightarrow \infty$ quando $\rho \rightarrow 0$, e $t \rightarrow 0$, quando $\rho \rightarrow 1$, podemos definir

$$\rho = 1 - \int_0^t f_t(t) dt = 1 - \int_0^t r e^{-rt} dt = e^{-rt} ,$$

ou então,

$$t = (-\ln \rho) \frac{1}{r} ,$$

que é a própria Eq. (1.12) do procedimento de Monte Carlo Dinâmico, em que ρ é um número randômico não nulo entre 0 e 1 (Fichtorn e Weinberg 1991). A verificação do intervalo de tempo médio igual a $1/r$ é direta, lembrando-se que (Spiegel 1973)

$$\int_0^1 (-\ln \rho) d\rho = 1 .$$

Um característica muito útil dos Processos de Poisson a ser utilizada aqui é a de que um *ensemble* de processos independentes se comporta como se fosse um único processo heterogêneo com uma taxa que é a soma das taxas dos processos individuais. De fato, tomando-se um *ensemble* com M processos independentes, com taxas individuais $\{r_k\}$, $k = 1 \cdots M$, a probabilidade de que ocorram N eventos de todos os tipos em um intervalo de tempo $(0, t)$, $P_N(t)$, pode ser obtida a partir das probabilidades $P_{n_k}(t)$ de que hajam n_k eventos de tipo k neste intervalo,

$$\begin{aligned} P_N(t) &= \sum_{n_1+n_2+\dots+n_M=N} P_{n_1}(t) P_{n_2}(t) \cdots P_{n_M}(t) \\ &= \sum_{\{n_k\}} e^{-r_1 t} \frac{(r_1 t)^{n_1}}{n_1!} e^{-r_2 t} \frac{(r_2 t)^{n_2}}{n_2!} \cdots e^{-r_M t} \frac{(r_M t)^{n_M}}{n_M!} \\ &= e^{-(r_1+r_2+\dots+r_M)t} \frac{1}{N!} \sum_{\{n_k\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_M!} (r_1 t)^{n_1} (r_2 t)^{n_2} \cdots (r_M t)^{n_M} , \end{aligned}$$

onde se pode reconhecer uma expansão multinomial no somatório, tal que finalmente

$$P_N(t) = e^{-r_t t} \frac{(r_t t)^N}{N!} ,$$

com

$$r_t = r_1 + r_2 + \cdots + r_M .$$

O Método de Variação de Blocos

O Método de Variação de Blocos (*Cluster-Variation Method*), desenvolvido originalmente por Kikuchi (1951), é uma técnica muito poderosa para se obter o estado de equilíbrio térmico de um sistema de tipo gás-de-rede com interações competitivas a partir de uma aproximação em função de probabilidades de blocos (*clusters*) de determinada geometria. A precisão do método depende da geometria e tamanho dos blocos básicos utilizados e da forma como a rede de dimensão infinita é montada a partir destes (Kikuchi e Brush 1967). Desta forma, a energia interna E e a entropia configuracional S são escritas em termos das variáveis correspondentes às frações de cada bloco, e o estado de equilíbrio obtido como o mínimo da energia livre, $F = E - TS$.

Quando aplicado ao problema de ordenamento dos adsorbatos, o método diferencia dois tipos de sítios: cheios (\bullet), correspondentes aos sítios da rede ocupados, com probabilidade x_1 , e vazios (\circ), correspondentes aos sítios não ocupados, com probabilidade x_2 (Tabela C.1). A probabilidade x_1 corresponde portanto à cobertura da superfície, $x_1 = \theta$, com condição de normalização

$$x_1 + x_2 = 1. \quad (\text{C.1})$$

O modelo utilizado aqui corresponde ao modelo de Ising de spin-1/2, mas com um *vínculo de magnetização constante* (Seção 1.3). Desta forma, a probabilidade x_1 é um parâmetro externo, e não uma variável a ser determinada pelo Método.

Neste Apêndice será apresentada, em ordem crescente de complexidade, toda a série de aproximações utilizada ou relevante para este trabalho (Tabela C.2), mostrando-se os de

		β_i	
●	x_1	●—●	y_1 (1)
○	x_2	●—○	y_2 (2)
		○—○	y_3 (1)

Tabela C.1: Blocos básicos x_i e y_i utilizados nas aproximações de pares (unidimensional) e de Bethe-Peierls (ou *quasi*-química). Os termos β_i entre parênteses são as multiplicidades das frações y_i .

talhes das derivações e dos procedimentos numéricos autoconsistentes (quando aplicáveis), obtendo-se os estados de ordenamento no equilíbrio em função de x_1 e T .

C.1 Aproximação de campo médio

A aproximação de campo médio é a aproximação mais simples possível quanto à descrição da ordem local, e corresponde a uma aproximação de ponto como o bloco básico (Tabela C.2). Assim, as únicas informações possíveis aqui são as frações x_1 e x_2 , e correlações de ordem superior são construídas a partir destas. Desta forma, as probabilidades de pares de sítios ocupados a primeiros vizinhos é $y_1 = x_1^2$, e a probabilidade de pares de sítios ocupados e vazios por $2y_2 = 2x_1x_2$.

Apesar de sua forma trivial, a aproximação de campo médio é uma solução real de problemas de ordem local em modelos de gás-de-rede no limite em que as interações entre os adsorbatos tendem a zero, ou em que a temperatura tende a infinito, correspondendo à desordem aleatória dos adsorbatos (Cap. 2). Desta forma, ela sempre pode ser utilizada como uma ‘solução de teste’ para as aproximações de ordens mais altas, quando as interações energéticas forem ‘desligadas’.






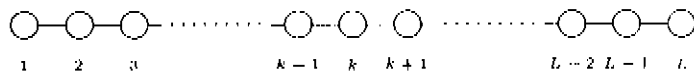
APROXIMAÇÃO	BLOCO BÁSICO	DEGENERESCÊNCIA (Ω)
campo médio		
pares		$\frac{\{\bullet\}_L}{\{\bullet\bullet\}_L}$
Bethe-Peierls		$\frac{\{\bullet\}_N^3}{N! \{\bullet\bullet\}_N^2}$
C_1		$\frac{\{\bullet\bullet\}_N^2}{\{\bullet\}_N \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{array} \right\}_N}$
C_2		$\frac{\{\bullet\bullet\bullet\}_N \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{array} \right\}_N}{\{\bullet\bullet\}_N \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{array} \right\}_N}$

Tabela C.2: Blocos básicos e fatores de degenerescência das aproximações do Método de Variação de Blocos utilizadas neste trabalho (Kikuchi e Brush 1967).

C.2 Cadeia unidimensional - Solução exata

A primeira aplicação explícita do Método de Variação de Blocos é a cadeia unidimensional com interações entre os sítios a primeiros vizinhos [correspondente à cadeia de Ising com spin-1/2 (Kikuchi 1951)]. Assim, dada uma cadeia de L sítios, com índices $k = 1, \dots, L$:



com energia de ligação (auto-energia) ϵ e energia de interação entre sítios vizinhos ϵ_1 , as variáveis utilizadas são y_1 , y_2 e y_3 , que se relacionam com x_1 e x_2 de acordo com

$$\begin{aligned} y_1 + y_2 &= x_1 \\ y_2 + y_3 &= x_2, \end{aligned} \quad (C.2)$$

com a condição de vínculo

$$y_1 + 2y_2 + y_3 = x_1 + x_2 = 1.$$

As variáveis utilizadas aqui não correspondem diretamente às probabilidades de pares, mas a frações geométricas com simetria incluída. A variável y_2 corresponde, desta forma, às figuras $\bullet\text{--}\circ$ e $\circ\text{--}\bullet$, e portanto a probabilidade de ocorrência de um par de sítios vizinhos dos quais um está ocupado e outro vazio, é $2y_2$.

Em função dos termos acima, a energia total é obtida diretamente como

$$E = L(x_1\epsilon + y_1\epsilon_1). \quad (C.3)$$

A entropia configuracional, por outro lado, é obtida a partir da estimativa do número de possíveis modos diferentes de se construir uma cadeia de L sítios (Bent 1965), utilizando-se as frações x_i e y_i . Na rede de L sítios existem portanto Lx_1 sítios de tipo \bullet e Lx_2 sítios de tipo \circ , e considerando-se um determinado sítio k de tipo x_1 , o número de modos diferentes de se colocar um sítio de tipo x_1 ou x_2 em $k+1$, utilizando-se análise combinatória, é

$$\Omega_1 = \frac{(Lx_1)!}{(Ly_1)!(Ly_2)!},$$

e da mesma forma para um sítio de tipo x_2 em k ,

$$\Omega_2 = \frac{(Lx_2)!}{(Ly_1)!(Ly_2)!},$$

e finalmente, o fator de degenerescência, ou o número de modos possíveis de se construir a cadeia é

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 = \frac{(Lx_1)!(Lx_2)!}{(Ly_1)!(Ly_2)!^2(Ly_3)!} = \frac{\prod_i (Lx_i)!}{\prod_i (Ly_i)!^{\beta_i}}, \quad (C.4)$$

onde β_i é a multiplicidade relacionada aos termos y_i (Tabela C.1). Na notação de Kikuchi e Brush (1967),

$$\Omega = \frac{\{\bullet\}_L}{\{\bullet\bullet\}_L},$$

(Tabela C.2). A entropia configuracional é dada por (Bent 1965)

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \left\{ \sum_i \ln(Lx_i)! - \sum_i \beta_i \ln(Ly_i)! \right\},$$

e utilizando a fórmula de Stirling para $N \rightarrow \infty$,

$$\ln N! = N \ln N,$$

esta pode ser reescrita como

$$S = Lk_B \left\{ \sum_i x_i \ln x_i - \sum_i \beta_i y_i \ln y_i \right\}. \quad (C.5)$$

O estado de equilíbrio à temperatura T é obtido como o mínimo da energia livre de Helmholtz,

$$F = E - TS.$$

Dado que aqui $x_1 = \theta$, e portanto um parâmetro constante, além das condições (C.1) e (C.2), temos quatro vínculos para cinco variáveis x_i e y_i , o que resulta em uma variável independente. Reescrevendo-se

$$y_2 = x_1 - y_1$$

$$y_3 = 1 - 2y_2 - y_1 = 1 - 2x_1 + y_1,$$

obtemos, tomando-se o mínimo de F em relação a y_1 ,

$$\frac{\partial F}{\partial y_1} = Lc_1 + Lk_B [\ln y_1 + \ln y_3 - 2 \ln y_2] = 0,$$

o que resulta em

$$\frac{y_1 y_3}{y_2^2} = e^{-\epsilon/k_B T},$$

ou então

$$y_1 = \frac{2x_1\alpha + \sqrt{1 + 4\alpha x_1(x_1 - 1)}}{2\alpha}, \quad (C.6)$$

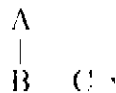
com $\alpha = 1 - \exp(-\epsilon/k_B T)$, onde foi tomada a raiz positiva da equação quadrática. Com $\epsilon \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 0$, e portanto $y_1 \rightarrow x_1^2$, o que corresponde à solução de campo médio.

A solução obtida acima é exata e corresponde à solução da cadeia de Ising (spin 1/2) (Kikuchi 1951, Huang 1963), mas com magnetização fixa correspondente à presença de um campo magnético devido à presença de um campo magnético apropriado.

C.3 Aproximação de Bethe-Peierls ou *quasi-química*

Ao contrário do caso unidimensional, o modelo de Ising em duas dimensões só apresenta solução exata na ausência do campo magnético [solução de Onsager (Huang 1963)], do que não se pode tirar uma solução para o problema equivalente do ordenamento dos adsorbatos com uma determinada cobertura θ .

A aproximação de Bethe-Peierls (Huang 1963), também chamada de aproximação *quasi-química* na literatura mais específica de modelos de gás de rede para processos de superfície (Zhdanov 1981, Sales *et al* 1989, Datar e Prasad 1994), pode ser obtida dentro do formalismo do Método de Variação de Blocos [aproximação A_2 em Kikuchi e Brush (1967)] a partir do caso unidimensional seguindo-se o procedimento descrito por Kikuchi (1951). Desta forma, dados três sítios A , B e C arbitrários de uma rede quadrada de N sítios, na configuração abaixo,



o número de modos possíveis de se construir a rede colocando-se um sítio C dado um sítio B já existente à sua esquerda, utilizando-se as frações x_i e y_i , de forma semelhante à derivação de (C.4), é

$$\Omega_{BC} = \frac{\prod_i (N x_i)!}{\prod_i (N y_i)!^{\beta_i}},$$

e da mesma forma, o número de modos de se construir a rede colocando-se um sítio A dado um sítio B abaixo deste é

$$\Omega_{BA} = \frac{\Pi_i (N x_i)!}{\Pi_i (N y_i)!^{3_i}} .$$

Por outro lado, o número de modos diferentes de se construir a rede, colocando-se diretamente os sítios em B é

$$\Omega_B = \frac{N!}{\Pi_i (N x_i)!} .$$

Logo, o número de modos diferentes de se construir a rede, utilizando-se as correlações $A - B$ e $B - C$, mas considerando-se que estas compartilham o sítio B , pode ser aproximada por

$$\Omega = \frac{\Omega_{BA} \Omega_{BC}}{\Omega_B} = \frac{\Pi_i (L x_i)!^3}{N! \Pi_i (L y_i)!^{2\beta_i}} = \frac{\{\bullet\}_N^3}{N! \{\bullet\bullet\}_N^2}$$

o que resulta, aplicando-se a fórmula de Stirling, em uma entropia configuracional da forma

$$S = k_B \ln \Omega = N k_B \left\{ 3 \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i - 2 \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i \ln y_i \right\} .$$

A energia interna aqui é dada por

$$E = N (x_1 \epsilon + 2 y_1 \epsilon_1) ,$$

de onde, minimizando-se a energia livre $F = E - TS$, obtém-se a mesma expressão para y_1 que no caso unidimensional [Eq. (C.6)],

$$y_1 = \frac{2x_1\alpha + \sqrt{1 + 4\alpha x_1(x_1 - 1)}}{2\alpha} ,$$

com $\alpha = 1 - \exp(-\epsilon/k_B T)$. As duas soluções correspondem, entretanto, a soluções físicas distintas, e a equivalência aqui é devida também ao fato de x_1 ser constante.

A aproximação de Bethe Peierls dentro do Método de Variação de Blocos é a aproximação conhecida de maior ordem que pode expressa em forma analítica, mas em geral, para problemas de gases-de-rede, a sua validade é restrita aos extremos de alta e baixa cobertura do espaço de fase, além de não permitir a descrição de transições de fase (Seção 3.3).

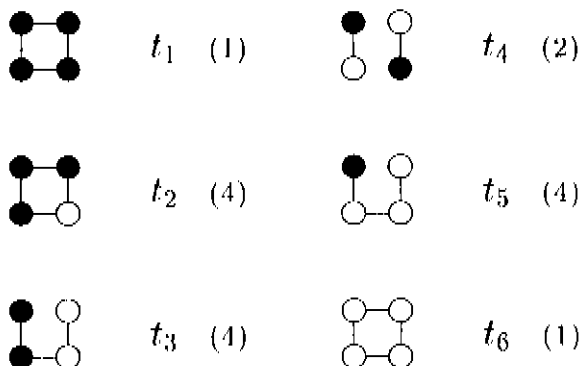



Tabela C.3: Blocos básicos t_i da aproximação C_1 ; os termos entre parênteses são as multiplicidades τ_i correspondentes.

C.4 Aproximação C_1

A aproximação C_1 utiliza como bloco básico o quadrado, , com seis configurações básicas dadas pelas frações t_i da Tabela C.3, com multiplicidades τ_i , e a partir das quais as frações y_i são obtidas como


$$\begin{aligned} y_1 &= t_1 + 2t_2 + t_3 \\ y_2 &= t_2 + t_3 + t_4 + t_5 \\ y_3 &= t_3 + 2t_5 + t_6, \end{aligned} \tag{C.7}$$

e x_1 e x_2 podem ser obtidos utilizando-se (C.2),

$$\begin{aligned} x_1 &= y_1 + y_2 = t_1 + 3t_2 + 2t_3 + t_4 + t_5 \\ x_2 &= y_2 + y_3 = t_2 + 2t_3 + t_4 + 3t_5 + t_6, \end{aligned} \tag{C.2'}$$

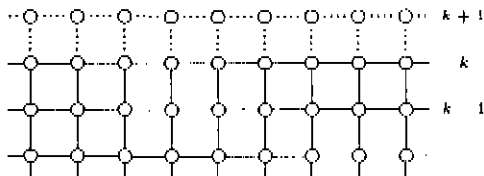
e finalmente a condição de normalização (C.1) pode ser reescrita como

$$x_1 + x_2 = t_1 + 4t_2 + 4t_3 + 2t_4 + 4t_5 + t_6 = \sum_{i=1}^6 \tau_i t_i = 1. \tag{C.1'}$$

Em termos das variáveis t_i , a probabilidade de um par de sítios ocupados a segundos vizinhos () é dada por

$$w_1 = t_1 + 2t_2 + t_4. \tag{C.8}$$

O fator de degenerescência Ω é obtido fazendo-se uma derivação semelhante à feita para a aproximação B_2 em Kikuchi e Brush (1967), utilizando-se uma rede quadrada de N sítios, com N_1 linhas, cada uma com N_2 sítios ($N = N_1 N_2$), conforme o esquema abaixo:



O número de modos diferentes de se construir uma única linha k na rede acima é, como anteriormente,

$$\Omega_{\text{simples}} = \frac{\{\bullet\}_{N_2}}{\{\bullet\bullet\}_{N_2}} = \frac{\prod_i (N_2 x_i)!}{\prod_i (N_2 y_i)!^{\beta_i}},$$

e da mesma forma, o número de modos de se construir um par de linhas vizinhas, k e $k+1$, colocando-se pares verticalmente alinhados à direita de pares já existentes, generalizando-se o argumento utilizado para a linha simples, é

$$\Omega_{\text{duplo}} = \frac{\{\bullet\bullet\}_{N_2}}{\left\{ \begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \bullet\bullet \end{array} \right\}_{N_2}} = \frac{\prod_i (N_2 y_i)!^{\beta_i}}{\prod_i (N_2 t_i)!^{\tau_i}}.$$

Desta forma, o número de modos diferentes de se adicionar uma linha $k+1$, considerando-se que a rede está completa até a linha k , é simplesmente

$$\Omega_{k+1} = \frac{\Omega_{\text{duplo}}}{\Omega_{\text{simples}}} = \frac{\{\bullet\bullet\}_{N_2}^2}{\{\bullet\}_{N_2} \left\{ \begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \bullet\bullet \end{array} \right\}_{N_2}},$$

tal que o número de modos de se construir a rede com N_1 linhas é

$$\Omega = \prod_{i=1}^{N_1} \Omega_k \simeq [\Omega_k]^{N_1} = \frac{\{\bullet\bullet\}_{N_2}^{N_1}}{\{\bullet\}_{N_2} \left\{ \begin{array}{c} \bullet\bullet \\ \bullet\bullet \end{array} \right\}_{N_2}^{N_1}}.$$

Utilizando-se então a fórmula de Stirling, obtemos

$$\ln \{\bullet\bullet\}_{N_2}^{N_1} = \ln \left[\prod_i (N_2 y_i)!^{\beta_i} \right]^{2N_1} = 2 \sum_i (N_2 y_i) \beta_i \ln (N_2 y_i) - 2N \ln N_1 = \ln \frac{\{\bullet\bullet\}_{N_2}^2}{N_1^{(2N)}},$$

e utilizando-se o mesmo argumento para os outros termos, obtém-se

$$\Omega = \frac{\left\{ \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array} \right\}_N^2}{\left\{ \bullet \right\}_N \left\{ \begin{array}{c} \bullet \bullet \\ \bullet \bullet \end{array} \right\}_N} = \frac{\Pi_i (N y_i)!^{2\beta_i}}{\Pi_i (N x_i)! \Pi_i (N t_i)!^{\tau_i}},$$

o que resulta na entropia configuracional

$$S = k_B \ln \Omega = N k_B \left\{ 2 \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i \ln y_i - \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i - \sum_{i=1}^6 \tau_i t_i \ln t_i \right\}.$$

A energia interna, incluindo-se agora um termo de interação a segundos vizinhos, c_2 , além dos termos anteriores, é dada por

$$E = N (x_1 \epsilon + 2y_1 c_1 + 2w_1 c_2). \quad (C.9)$$

A obtenção do mínimo da energia livre $F = E - TS$ não é possível aqui utilizando-se métodos puramente analíticos, e portanto aqui será utilizado o *Método de Iteração Natural* de Kikuchi (Kikuchi 1974, de Fontaine 1979), que busca uma solução autoconsistente para as variáveis do problema submetidas às condições de vínculo. Nesta descrição temos 10 variáveis ($t_1 \cdots t_6$, $y_1 \cdots y_3$ e x_2), além de 6 condições de vínculo [Eqs. (C.7), (C.2') e (C.1')], o que resulta em 4 variáveis independentes. Portanto, utilizando-se as variáveis t_i como sendo as 'variáveis básicas', devemos utilizar dois vínculos 'externos' derivados das condições acima, que aqui são tomados como

$$\begin{aligned} c_1 &= 1 - \sum_i \tau_i t_i \\ c_2 &= x_1 - (t_1 + 3t_2 + 2t_3 + t_4 + t_5), \end{aligned} \quad (C.10)$$

que são incluídos em um 'funcional' de energia livre,

$$f(\{t_i\}, \{\lambda_k\}) = \frac{1}{N} (E - TS) + \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2,$$

onde λ_1 e λ_2 são os multiplicadores de Lagrange associados aos vínculos acima. O estado de equilíbrio é então obtido como o mínimo da energia livre F , ou então o *extremo* do funcional f que também satisfaça as condições de vínculo $c_1 = c_2 = 0$, *ie*

$$\frac{\partial f(\{t_i\}, \{\lambda_k\})}{\partial t_i} \equiv 0,$$

o que leva às condições de autoconsistência:

$$\begin{aligned}
 t_1 &= y_1^2 \exp[-2(\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T] \Lambda_1 \Lambda_2^4 \\
 t_2 &= y_1 y_2 \exp[-(\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T] \Lambda_1 \Lambda_2^3 \\
 t_3 &= y_2 \sqrt{y_1 y_3} \exp(-\epsilon_1/2k_B T) \Lambda_1 \Lambda_2^2 \\
 t_4 &= y_2^2 \exp(-\epsilon_2/k_B T) \Lambda_1 \Lambda_2^2 \\
 t_5 &= y_2 y_3 \Lambda_1 \Lambda_2 \\
 t_6 &= y_3^2 \Lambda_1, \tag{C.11}
 \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
 \Lambda_1 &= \exp(\lambda_1/k_B T + 1) \\
 \Lambda_2 &= \exp(\lambda_2/4k_B T).
 \end{aligned}$$

Por outro lado, os vínculos Λ_1 e Λ_2 também devem ser obtidos de forma autoconsistente, o que é feito substituindo-se os termos t_i em (C.11) nos vínculos (C.10), com a condição explícita de $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$. Desta forma, obtemos

$$\begin{aligned}
 \Lambda_1 &= \left\{ y_1^2 \exp[-2(\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T] \Lambda_2^4 \right. \\
 &\quad + 4y_1^2 \exp[-2(\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T] \Lambda_2^3 \\
 &\quad + 4y_2 \sqrt{y_1 y_3} \exp(-\epsilon_1/2k_B T) \Lambda_2^2 \\
 &\quad + 2y_2^2 \exp(-\epsilon_2/k_B T) \Lambda_2^2 \\
 &\quad + 4y_2 y_3 \Lambda_2 \\
 &\quad \left. + y_2 y_3 \right\}^{-1} \\
 \Lambda_2 &= \frac{x_1}{\Lambda_1} \left\{ y_1^2 \exp[-2(\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T] \Lambda_2^3 \right. \\
 &\quad + 3y_1^2 \exp[-2(\epsilon_1 + \epsilon_2)/k_B T] \Lambda_2^2 \\
 &\quad + 2y_2 \sqrt{y_1 y_3} \exp(-\epsilon_1/2k_B T) \Lambda_2 \\
 &\quad + y_2^2 \exp(-\epsilon_2/k_B T) \Lambda_2 \\
 &\quad \left. + y_2 y_3 \Lambda_2 \right\}^{-1}. \tag{C.12}
 \end{aligned}$$

As condições de autoconsistência obtidas acima são uma solução fechada para o estado de mínimo da energia livre P' , mas que não possui solução analítica, e portanto deve se recorrer a uma solução numérica autoconsistente. Desta forma, dados valores iniciais para os t_i e Λ_i , as equações de autoconsistência acima são aplicadas sucessivamente,

$$\{t_i\}^{(0)}, \{\lambda_k\}^{(0)} \rightarrow \{t_i\}^{(1)}, \{\lambda_k\}^{(1)} \rightarrow \dots \rightarrow \{t_i\}^{(n)}, \{\lambda_k\}^{(n)} \rightarrow \dots,$$

até que seja alcançada uma *condição de convergência*, que aqui foi definida como

$$c_1 + c_2 \leq 10^{-7}.$$

Os valores iniciais para as iterações são tomados da solução de campo médio ($t_1 = x_1^2$, $t_2 = x_1^3 x_2$, \dots), com $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 1$, ou então do resultado de alguma convergência anterior para outros valores de x_1 e T . Em termos computacionais, observou-se que a convergência numérica era muito mais ‘estável’ se ao invés da aplicação direta de (C.11), as iterações fossem ‘desaceleradas’ da forma

$$t_i^{(n+1)} \leftarrow \frac{3t_i^{(n)} + \mathcal{F}_i(\{t_j\}^{(n)}, \{\lambda_k\}^{(n)})}{4},$$

onde \mathcal{F}_i é o lado direito das equações em (C.11), e o mesmo é válido para os vínculos, a partir de (C.12),


$$\Lambda_k^{(n+1)} \leftarrow \frac{3\Lambda_k^{(n)} + \mathcal{G}_k(\{t_i\}^{(n)}, \{\lambda_j\}^{(n)})}{4}.$$

A aproximação C_1 dá, em geral, bons resultados para as probabilidades de pares y_1 e w_1 , mas falha na descrição da transição de ordenamento para $w_1 \rightarrow 0$ quando $x_1 = 0,5$ e $c_1 = 0$, acima de determinados valores de $c_2/k_B T$ (Fig. 3.5).

h_i			q_i		
	h_1	1		q_1	1
	h_2	4		q_2	2
	h_3	2		q_3	1
	h_4	2		q_4	1
	h_5	4		q_5	2
	h_6	2		q_1	1
	h_7	4	τ_i		
	h_8	2		t_1	1
	h_9	1		t_2	4
	h_{10}	4		t_3	4
	h_{11}	4		t_4	2
	h_{12}	4		t_5	4
	h_{13}	2		t_6	1
	h_{14}	4	β_i		
	h_{15}	2		y_1	1
	h_{16}	2		y_2	2
	h_{17}	4		y_3	1
	h_{18}	4	x_i		
	h_{19}	2		x_1	1
	h_{20}	1		x_2	1
	h_{21}	2	w_i		
	h_{22}	4		w_1	
	h_{23}	2			
	h_{24}	1			


Tabela C.4: Conjunto de blocos básicos (h_i) e derivados (t_i , q_i , y_i e x_i) utilizados na aproximação C_2 , com as multiplicidades respectivas (terceira e sexta colunas). A fração w_1 não entra no cálculo da entropia, mas faz parte da definição da energia interna.

C.5 Aproximação C_2

Na aproximação C_2 a figura básica é o quadrado duplo, , o que resulta nas 24 configurações independentes h_i , com multiplicidades η_i , da Tabela C.4. As frações h_i se somam nas frações t_i de acordo com

$$\begin{aligned}
 t_1 &= h_1 + 2h_2 + h_4 \\
 t_2 &= h_2 + h_6 + h_8 + h_{11} \quad (2) \\
 &= h_3 + h_5 + h_7 + h_{10} \quad (2) \\
 t_3 &= h_4 + 2h_{11} + h_{20} \\
 &= h_9 + 2h_{12} + h_{16} \\
 &= h_5 + h_{13} + h_{14} + h_{17} \quad (2) \\
 t_4 &= h_7 + h_{14} + h_{15} + h_{18} \\
 t_5 &= h_{10} + h_{17} + h_{18} + h_{23} \quad (2) \\
 &= h_{12} + h_{19} + h_{21} + h_{22} \quad (2) \\
 t_6 &= h_{24} + 2h_{22} + h_{16} ; \tag{C.13}
 \end{aligned}$$

os valores entre parênteses são as multiplicidades das definições de soma (se diferentes de um), e que se relacionam diretamente às multiplicidades τ_i das frações t_i . As frações t_i se somam nas frações y_i de acordo com a Eq. (C.7) da seção anterior.

Existente, entretanto, um outro caminho para se obter as frações y_i a partir das frações h_i , através das configurações q_i (bloco básico , com multiplicidades κ_i , também apresentadas na Tabela C.4. Desta forma,

$$\begin{aligned}
 q_1 &= h_1 + 2h_2 + h_3 + 2h_5 + h_6 + h_{13} \\
 q_2 &= h_2 + h_4 + h_7 + h_8 + h_{10} + h_{11} + h_{14} + h_{17} \quad (2) \\
 q_3 &= h_3 + 2h_7 + h_9 + 2h_{12} + h_{15} + h_{19} \\
 q_4 &= h_6 + 2h_{11} + h_{15} + 2h_{18} + h_{20} + h_{23} \\
 q_5 &= h_5 + h_{10} + h_{12} + h_{14} + h_{16} + h_{18} + h_{21} + h_{22} \quad (2) \\
 q_6 &= h_{13} + 2h_{17} + h_{19} + 2h_{22} + h_{23} + h_{24} , \tag{C.14}
 \end{aligned}$$

tal que,

$$\begin{aligned}
 y_1 &= q_1 + q_2 \\
 y_2 &= q_2 + q_4 \\
 &= q_3 + q_5 \\
 y_3 &= q_5 + q_6 ,
 \end{aligned} \tag{C.15}$$

e finalmente os termos y_i se somam em x_1 e x_2 de utilizando-se (C.2). Considerando-se os vínculos (C.13), (C.14) e (C.15) acima, além de (C.1), (C.2) e (C.7), temos 26 condições de vínculo para 40 variáveis, o que implica em 14 variáveis independentes. Tomando-se as 24 frações h_i como sendo as variáveis básicas, devemos utilizar 10 condições de vínculo externas sobre estas, que foram escolhidas como sendo

$$\begin{aligned}
 c_1 &= 1 - \sum_i \eta_i h_i \\
 c_2 &= x_1 - (h_1 + 3h_2 + 2h_3 + h_4 + 3h_5 + h_6 + 3h_7 + h_8 + h_9 + 2h_{10} + h_{11} + 3h_{12} \\
 &\quad + h_{13} + 2h_{14} + h_{15} + h_{16} + h_{17} + h_{18} + h_{19} + h_{21} + h_{22}) \\
 c_3 &= (h_2 + h_6 + h_8 + h_{11}) - (h_3 + h_5 + h_7 + h_{10}) \\
 c_4 &= (h_4 + 2h_{11} + h_{20}) - (h_9 + 2h_{12} + h_{16}) \\
 c_5 &= (h_4 + 2h_{11} + h_{20}) - (h_5 + h_{13} + h_{14} + h_{17}) \\
 c_6 &= (h_{10} + h_{17} + h_{18} + h_{23}) - (h_{12} + h_{19} + h_{21} + h_{22}) \\
 c_7 &= (h_3 + h_5 + h_7 + h_9 + 3h_{12} + h_{16} + h_{19} + h_{21} + h_{22}) \\
 &\quad - (h_2 + h_4 + h_6 + h_8 + 3h_{11} + h_{17} + h_{18} + h_{20} + h_{23}) \\
 c_8 &= (h_3 + 2h_5 + h_7 + h_{10} + h_{13} + h_{14} + h_{17}) - (h_2 + h_4 + h_6 + h_8 + 3h_{11} + h_{20}) \\
 c_9 &= (h_3 + h_5 + h_7 + h_9 + 3h_{12} + h_{16} + h_{19} + h_{21} + h_{22}) \\
 &\quad - (h_2 + h_4 + h_6 + h_8 + 3h_{11} + h_{17} + h_{18} + h_{20} + h_{23}) \\
 c_{10} &= (h_5 + h_{12} + h_{13} + h_{14} + h_{19} + h_{21} + h_{22}) \\
 &\quad - (h_4 + h_{10} + 2h_{11} + h_{18} + h_{20} + h_{23}) .
 \end{aligned} \tag{C.16}$$

As definições acima permitem uma certa ‘ambigüidade’ na definição de alguns termos em função dos h_i , como é o caso de t_2 , t_3 e t_5 , além dos termos y_i . De fato, qualquer

definição é correta desde que as condições de vínculo ($c_1 = \dots = c_{10} = 0$) sejam obedecidas, mas uma escolha coerente pode facilitar a derivação analítica dos termos das equações autoconsistentes a seguir. Desta forma, para as frações t_i foram tomadas médias ponderadas sobre as suas degenerescências em (C.13) (valores entre parênteses), e um raciocínio semelhante foi aplicado para os termos tipo $\tau_i t_i \ln t_i$. Os termos y_i foram definidos *exclusivamente* a partir dos termos q_i [(C.15)], e utilizando-se o mesmo esquema anterior,

$$y_2 \leftarrow \frac{1}{2} [(q_3 + q_5) + (q_2 + q_4)]$$

e

$$2y_2 \ln y_2 \leftarrow (q_3 + q_5) \ln(q_3 + q_5) + (q_2 + q_4) \ln(q_2 + q_4) .$$

O fator de degenerescência Ω é obtido de forma semelhante ao caso C_1 , mas aqui as linhas simples são construídas formando-se blocos $\bullet\text{---}\bullet$ dados blocos $\bullet\text{---}\bullet$ já colocados, e as linhas duplas formando-se blocos $\begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \end{array}$ a partir de blocos $\begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \end{array}$. Isto resulta em um fator de degenerescência (Kikuchi e Brush 1967, Tabela C.2),

$$\Omega = \frac{\{\bullet\bullet\bullet\}_N \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{array} \right\}_N}{\{\bullet\text{---}\bullet\}_N \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{array} \right\}_N} = \frac{\prod_i (N t_i)!^{\tau_i} \prod_i (N q_i)!^{\kappa_i}}{\prod_i (N y_i)!^{\beta_i} \prod_i (N h_i)!^{\eta_i}} ,$$

o que resulta em uma entropia configuracional

$$S = k_B \ln \Omega = N k_B \left\{ \sum_i \kappa_i q_i \ln q_i + \sum_i \tau_i t_i \ln t_i - \sum_i \beta_i y_i \ln y_i - \sum_i \eta_i h_i \ln h_i \right\} .$$

A energia total é, como anteriormente,

$$E = N (x_1 \epsilon + 2y_1 \epsilon_1 + 2w_1 \epsilon_2) , \quad (C.9)$$

onde w_1 é dada por (C.8).

Seguindo-se a descrição da seção anterior, o estado de equilíbrio é obtido como o mínimo do funcional

$$f(\{t_i\}, \{\lambda_k\}) = \frac{1}{N} (E - TS) + \sum_{k=1}^{10} \lambda_k c_k ,$$

onde os λ_k são multiplicadores de Lagrange associados aos vínculos, e a partir do que obtemos as equações de autoconsistência para as variáveis h_i :

$$\begin{aligned}
h_1 &= \frac{q_1 t_1}{y_1} E_1^4 E_2^4 \Lambda_1 \Lambda_2^4 \\
h_2 &= \frac{\sqrt{q_1 q_2 t_1 t_2}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1^3 E_2^3 \Lambda_1 \Lambda_2^3 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 / \Lambda_3 \\
h_3 &= \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_1 \Lambda_2^4 \Lambda_5^2 / (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 \\
h_4 &= \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_1 \Lambda_2^2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_4 \Lambda_5^2 \\
h_5 &= \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2 \Lambda_1 \Lambda_2^3 \Lambda_3 \Lambda_5 / \Lambda_7 \Lambda_8^2 \Lambda_9 \Lambda_{10} \\
h_6 &= \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_4}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_1 \Lambda_2^2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 \\
h_7 &= \frac{\sqrt{q_2 q_3 t_2 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2^2 \Lambda_1 \Lambda_2^3 \Lambda_3 / \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \\
h_8 &= \frac{q_2 t_2}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_1 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 \\
h_9 &= \frac{q_3 t_3}{y_3} \Lambda_1 \Lambda_2^4 \Lambda_4^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^4 \\
h_{10} &= \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_2 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_1 \Lambda_2^2 \Lambda_3 \Lambda_{10} / \Lambda_6 \Lambda_8 \\
h_{11} &= \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_1 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10}^2 / \Lambda_3 \Lambda_4 \Lambda_5^2 \\
h_{12} &= \frac{\sqrt{q_3 q_5 t_3 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_1 \Lambda_2^3 \Lambda_4 \Lambda_6 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10} \\
h_{13} &= \frac{t_3 \sqrt{q_1 q_6}}{\sqrt{y_1 y_3}} E_1^2 \Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_5^2 / (\Lambda_8 \Lambda_{10})^2 \\
h_{14} &= \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_3 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_1 \Lambda_2^2 \Lambda_5 / \Lambda_8 \Lambda_{10} \\
h_{15} &= \frac{t_4 \sqrt{q_3 q_4}}{y_2} E_2^2 \Lambda_1 \Lambda_2^2 \\
h_{16} &= \frac{q_5 \sqrt{t_3 t_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_1 \Lambda_2^2 \Lambda_4 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^2 \\
h_{17} &= \frac{\sqrt{q_2 q_6 t_3 t_5}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 \Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_5 \Lambda_7 \Lambda_9 / (\Lambda_6 \Lambda_8 \\
h_{18} &= \frac{\sqrt{q_4 q_5 t_4 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_2 \Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10} / \Lambda_6 \\
h_{19} &= \frac{t_5 \sqrt{q_3 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_1 (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 \\
h_{20} &= \frac{q_4 t_3}{y_2} \Lambda_1 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^4 / \Lambda_4^2 \Lambda_5^4 \\
h_{21} &= \frac{q_5 t_5}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_1 (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
h_{22} &= \frac{\sqrt{q_5 q_6 t_5 t_6}}{\sqrt{y_5} \sqrt[3]{y_2 y_3}} \Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_6 / \Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10} \\
h_{23} &= \frac{t_5 \sqrt{q_4 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_1 (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_6^2 \\
h_{24} &= \frac{q_6 t_6}{y_3} \Lambda_1 ,
\end{aligned} \tag{C.17}$$

onde

$$\begin{aligned}
\Lambda_1 &= \exp[\lambda_1 / k_B T] \\
\Lambda_2 &= \exp[\lambda_2 / 4 k_B T] \\
\Lambda_3 &= \exp[\lambda_3 / 4 k_B T] \\
\Lambda_4 &= \exp[\lambda_4 / 2 k_B T] \\
\Lambda_5 &= \exp[\lambda_5 / 4 k_B T] \\
\Lambda_6 &= \exp[\lambda_6 / 4 k_B T] \\
\Lambda_7 &= \exp[\lambda_7 / 4 k_B T] \\
\Lambda_8 &= \exp[\lambda_8 / 4 k_B T] \\
\Lambda_9 &= \exp[\lambda_9 / 4 k_B T] \\
\Lambda_{10} &= \exp[\lambda_{10} / 4 k_B T] .
\end{aligned}$$

Por outro lado, substituindo-se os termos h_i de volta nas condições de vínculo explicitas $c_k = 0$, obtemos as condições de autoconsistência para os vínculos λ_k como

$$\begin{aligned}
\Lambda_1 &= \left\{ \frac{q_1 t_1}{y_1} E_1^4 E_2^4 \Lambda_2^4 + 4 \frac{\sqrt{q_1 q_2 t_1 t_2}}{\sqrt{y_1} \sqrt[3]{y_1 y_2}} E_1^3 E_2^3 \Lambda_2^3 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 / \Lambda_3 + 2 \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2^4 \Lambda_3^2 / (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 \right. \\
&\quad + 2 \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_4 \Lambda_5^2 + 4 \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[3]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 \Lambda_5 / \Lambda_7 \Lambda_8^2 \Lambda_9 \Lambda_{10} \\
&\quad + 2 \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_4}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 + 4 \frac{\sqrt{q_2 q_3 t_2 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[3]{y_1 y_2}} E_1 E_2^2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 / \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \\
&\quad + 2 \frac{q_2 t_2}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 + \frac{q_3 t_3}{y_2} \Lambda_2^4 \Lambda_4^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^4 \\
&\quad + 4 \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[3]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 \Lambda_3 \Lambda_{10} / \Lambda_6 \Lambda_8 + 4 \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[3]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10}^2 / \Lambda_3 \Lambda_4 \Lambda_5^2 \\
&\quad + 4 \frac{\sqrt{q_3 q_5 t_3 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[3]{y_2 y_3}} \Lambda_2^3 \Lambda_4 \Lambda_6 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10} + 2 \frac{t_3 \sqrt{q_1 q_6}}{\sqrt{y_1 y_3}} E_1^2 (\Lambda_2 \Lambda_5)^2 / (\Lambda_8 \Lambda_{10})^2 \\
&\quad \left. + 4 \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_3 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[3]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 \Lambda_5 / (\Lambda_8 \Lambda_{10}) + 2 \frac{t_4 \sqrt{q_3 q_4}}{y_2} E_2^2 \Lambda_2^2 + 2 \frac{q_5 \sqrt{t_3 t_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2^2 \Lambda_4 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^2 \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 4 \frac{\sqrt{q_2 q_6 t_3 t_5}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 \Lambda_2 \Lambda_5 \Lambda_7 \Lambda_9 / \Lambda_6 \Lambda_8 + 4 \frac{\sqrt{q_4 q_5 t_4 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_2 \Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10} / \Lambda_6 \\
& + 2 \frac{t_5 \sqrt{q_3 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 + \frac{q_4 t_3}{y_2} (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^4 / \Lambda_4^2 \Lambda_5^4 \\
& + 2 \frac{q_5 t_5}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 + 4 \frac{\sqrt{q_5 q_6 t_5 t_6}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2 \Lambda_6 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10}) \\
& + 2 \frac{t_5 \sqrt{q_4 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_6^2 + \frac{q_6 t_6}{y_3} \left. \right\}^{-1} \\
\Lambda_2 = & \frac{x_1}{\Lambda_1} \left\{ \frac{q_1 t_1}{y_1} E_1^4 E_2^4 \Lambda_2^3 + 3 \frac{\sqrt{q_1 q_2 t_1 t_2}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1^3 E_2^3 \Lambda_2^2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 / \Lambda_3 \right. \\
& + 2 \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2^3 \Lambda_3^2 / (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 + \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_4 \Lambda_5^2 \\
& + 3 \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2^2 \Lambda_3 \Lambda_5 / \Lambda_7 \Lambda_8^2 \Lambda_9 \Lambda_{10} + \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_4}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 \\
& + 3 \frac{\sqrt{q_2 q_3 t_2 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2^2 \Lambda_2^2 \Lambda_3 / \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 + \frac{q_2 t_2}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 \\
& + \frac{q_3 t_3}{y_2} \Lambda_2^2 \Lambda_4^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^4 + 2 \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_2 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2 \Lambda_3 \Lambda_{10} / \Lambda_6 \Lambda_8 \\
& + \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10}^2 / \Lambda_3 \Lambda_4 \Lambda_5^2 + 3 \frac{\sqrt{q_3 q_5 t_3 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2^2 \Lambda_4 \Lambda_6 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10} \\
& + \frac{t_3 \sqrt{q_1 q_6}}{\sqrt{y_1 y_3}} E_1^2 \Lambda_2 \Lambda_5^2 / (\Lambda_8 \Lambda_{10})^2 + 2 \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_3 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2 \Lambda_5 / (\Lambda_8 \Lambda_{10}) \\
& + \frac{t_4 \sqrt{q_3 q_4}}{y_2} E_2^2 \Lambda_2 + \frac{q_5 \sqrt{t_3 t_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2 \Lambda_4 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^2 + \frac{\sqrt{q_2 q_6 t_3 t_5}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 \Lambda_5 \Lambda_7 \Lambda_9 / \Lambda_6 \Lambda_8 \\
& + \frac{\sqrt{q_4 q_5 t_4 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_2 \Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10} / \Lambda_6 + \frac{t_5 \sqrt{q_3 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2 \Lambda_6^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 \\
& + \frac{q_5 t_5}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2 \Lambda_6^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 + \frac{\sqrt{q_5 q_6 t_5 t_6}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_6 / \Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10} \left. \right\}^{-1} \\
\Lambda_3 = & \left\{ \frac{\sqrt{q_1 q_2 t_1 t_2}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1^3 E_2^3 \Lambda_2^3 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 + \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_4}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3 \right. \\
& + \frac{q_2 t_2}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3 + \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10}^2 / \Lambda_4 \Lambda_5^2 \left. \right\}^{1/2} \\
& / \left\{ \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2^4 \Lambda_3 / (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 + \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2^3 \Lambda_5 / \Lambda_7 \Lambda_8^2 \Lambda_9 \Lambda_{10} \right. \\
& + \frac{\sqrt{q_2 q_3 t_2 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2^2 \Lambda_2^3 / \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 + \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_2 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 \Lambda_{10} / \Lambda_6 \Lambda_8 \left. \right\}^{1/2} \\
\Lambda_4 = & \left\{ \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10}) / \Lambda_5^2 + 2 \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10}^2 / \Lambda_3 \Lambda_5^2 \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{q_4 t_3}{y_2} (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^4 / \Lambda_4 \Lambda_5^4 \Big\}^{1/2} \\
& / \left\{ \frac{q_3 t_3}{y_2} \Lambda_2^4 \Lambda_4 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^4 + 2 \frac{\sqrt{q_3 q_5 t_3 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2^3 \Lambda_6 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10} + \frac{q_5 \sqrt{t_3 t_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2^2 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^2 \right\}^{1/2} \\
\Lambda_5 = & \left\{ \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_4 \Lambda_5 + 2 \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10}^2 / \Lambda_3 \Lambda_4 \Lambda_5 \right. \\
& + \left. \frac{q_4 t_3}{y_2} (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^4 / \Lambda_4 \Lambda_5^3 \right\}^{1/2} \\
& / \left\{ \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 / \Lambda_7 \Lambda_8^2 \Lambda_9 \Lambda_{10} + \frac{t_3 \sqrt{q_1 q_6}}{\sqrt{y_1 y_3}} E_1^2 \Lambda_2^2 \Lambda_5 / (\Lambda_8 \Lambda_{10})^2 \right. \\
& + \left. \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_3 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 / \Lambda_8 \Lambda_{10} + \frac{\sqrt{q_2 q_6 t_3 t_5}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 \Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_9 / \Lambda_6 \Lambda_8 \right\}^{1/2} \\
\Lambda_6 = & \left\{ \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_2 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 \Lambda_3 \Lambda_{10} / \Lambda_8 + \frac{\sqrt{q_2 q_6 t_3 t_5}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 \Lambda_2 \Lambda_5 \Lambda_7 \Lambda_9 / \Lambda_8 \right. \\
& + \left. \frac{\sqrt{q_4 q_5 t_4 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_2 \Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10} + \frac{t_5 \sqrt{q_4 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_6 \right\}^{1/2} \\
& / \left\{ \frac{\sqrt{q_3 q_5 t_3 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2^3 \Lambda_4 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10} + \frac{t_5 \sqrt{q_3 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2^2 \Lambda_6 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 \right. \\
& + \left. \frac{q_5 t_5}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2^2 \Lambda_6 / (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 + \frac{\sqrt{q_5 q_6 t_5 t_6}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2 / \Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10} \right\}^{1/2} \\
\Lambda_7 = & \left\{ \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2^4 \Lambda_3^2 / \Lambda_7 (\Lambda_8 \Lambda_9)^2 + \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 \Lambda_5 / \Lambda_8^2 \Lambda_9 \Lambda_{10} \right. \\
& + \frac{\sqrt{q_2 q_3 t_2 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2^2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 / \Lambda_8 \Lambda_9 + \frac{q_3 t_3}{y_2} (\Lambda_2 \Lambda_4)^2 / \Lambda_7 \Lambda_7^2 \Lambda_9^4 \\
& + 3 \frac{\sqrt{q_3 q_5 t_3 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2^3 \Lambda_4 \Lambda_6 / \Lambda_7^2 \Lambda_9^3 \Lambda_{10} + \frac{q_5 \sqrt{t_3 t_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2^2 \Lambda_4 / \Lambda_7 \Lambda_9^2 \\
& + \frac{t_5 \sqrt{q_3 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / \Lambda_7 (\Lambda_9 \Lambda_{10})^2 + \frac{q_5 t_5}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / \Lambda_7 (\Lambda_9 \Lambda_{10})^2 \\
& + \left. \frac{\sqrt{q_5 q_6 t_5 t_6}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2 \Lambda_6 / \Lambda_9 \Lambda_{10} \right\}^{1/2} \\
& / \left\{ \frac{\sqrt{q_1 q_2 t_1 t_2}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1^3 E_2^3 \Lambda_2^3 \Lambda_8 \Lambda_9 / \Lambda_3 + \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_7 (\Lambda_2 \Lambda_8^2 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_4 \Lambda_5^2 \right. \\
& + \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_4}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_7 (\Lambda_2 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 + \frac{q_2 t_2}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_7 (\Lambda_2 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 \\
& + 3 \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_2 \Lambda_7^2 (\Lambda_8 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10}^2 / \Lambda_3 \Lambda_4 \Lambda_5^2 + \frac{\sqrt{q_2 q_6 t_3 t_5}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 \Lambda_2 \Lambda_5 \Lambda_9 / \Lambda_6 \Lambda_8
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_4 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_2 \Lambda_2 \Lambda_9 \Lambda_{10} / \Lambda_6 + \frac{q_4 t_3}{y_2} \Lambda_7^2 \Lambda_7 (\Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10})^4 / \Lambda_4^2 \Lambda_5^4 \\
& + \left. \frac{t_5 \sqrt{q_4 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_7 (\Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_6^2 \right\}^{1/2} \\
\Lambda_8 = & \left\{ \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2^4 \Lambda_3^2 / \Lambda_8 (\Lambda_7 \Lambda_9)^2 + 2 \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 \Lambda_5 / \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9 \Lambda_{10} \right. \\
& + \frac{\sqrt{q_2 q_3 t_2 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2^2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 / \Lambda_7 \Lambda_9 + \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_2 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 \Lambda_3 \Lambda_{10} / \Lambda_6 \\
& + \frac{t_3 \sqrt{q_1 q_6}}{\sqrt{y_1 y_3}} E_1^2 (\Lambda_2 \Lambda_5)^2 / \Lambda_8 \Lambda_{10}^2 + \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_3 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 \Lambda_5 / \Lambda_{10} \\
& \left. + \frac{\sqrt{q_2 q_6 t_3 t_5}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 \Lambda_2 \Lambda_5 \Lambda_7 \Lambda_9 / \Lambda_6 \right\}^{1/2} \\
& / \left\{ \frac{\sqrt{q_1 q_2 t_1 t_2}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1^3 E_2^3 \Lambda_2^3 \Lambda_7 \Lambda_9 / \Lambda_3 + \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_8 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_4 \Lambda_5^2 \right. \\
& + \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_4}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_8 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 + \frac{q_2 t_2}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_8 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_9)^2 / \Lambda_3^2 \\
& \left. + 3 \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_2 \Lambda_7^3 \Lambda_8^2 \Lambda_9^3 \Lambda_{10}^2 / \Lambda_3 \Lambda_4 \Lambda_5^2 + \frac{q_4 t_3}{y_2} \Lambda_8^3 (\Lambda_7 \Lambda_9 \Lambda_{10})^4 / \Lambda_4^2 \Lambda_5^4 \right\}^{1/2} \\
\Lambda_9 = & \left\{ \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_2^4 \Lambda_3^2 / (\Lambda_7 \Lambda_8)^2 \Lambda_9 + \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 \Lambda_5 / \Lambda_7 \Lambda_8^2 \Lambda_{10} \right. \\
& + \frac{\sqrt{q_2 q_3 t_2 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2^2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 / \Lambda_7 \Lambda_8 + \frac{q_3 t_3}{y_2} \Lambda_2^4 \Lambda_4^2 / \Lambda_9^3 \Lambda_7^4 + 3 \frac{\sqrt{q_3 q_5 t_3 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2^3 \Lambda_4 \Lambda_6 / \Lambda_7^3 \Lambda_9^2 \Lambda_{10} \\
& + \frac{q_5 \sqrt{t_3 t_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_2^2 \Lambda_4 / \Lambda_9 \Lambda_7^2 + \frac{t_5 \sqrt{q_3 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / \Lambda_9 (\Lambda_7 \Lambda_{10})^2 \\
& \left. + \frac{q_5 t_5}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / \Lambda_9 (\Lambda_7 \Lambda_{10})^2 + \frac{\sqrt{q_5 q_6 t_5 t_6}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2 \Lambda_6 / \Lambda_7 \Lambda_{10} \right\}^{1/2} \\
& / \left\{ \frac{\sqrt{q_1 q_2 t_1 t_2}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1^3 E_2^3 \Lambda_2^3 \Lambda_7 \Lambda_8 / \Lambda_3 + \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_9 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_4 \Lambda_5^2 \right. \\
& + \frac{t_2 \sqrt{q_1 q_4}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_9 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8)^2 / \Lambda_3^2 + \frac{q_2 t_2}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_9 (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8)^2 / \Lambda_3^2 \\
& + 3 \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8)^3 (\Lambda_9 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_3 \Lambda_4 \Lambda_5^2 + \frac{\sqrt{q_2 q_6 t_3 t_5}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 \Lambda_2 \Lambda_5 \Lambda_7 / \Lambda_6 \Lambda_8 \\
& + \frac{\sqrt{q_4 q_5 t_4 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_2 \Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_{10} / \Lambda_6 + \frac{q_4 t_3}{y_2} \Lambda_8^3 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_{10})^4 / \Lambda_4^2 \Lambda_5^4 \\
& \left. + \frac{t_5 \sqrt{q_4 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} \Lambda_9 (\Lambda_7 \Lambda_{10})^2 / \Lambda_6^2 \right\}^{1/2} \\
\Lambda_{10} = & \left\{ \frac{\sqrt{q_1 q_5 t_2 t_3}}{\sqrt{y_1} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_1^2 E_2 \Lambda_2^3 \Lambda_3 \Lambda_5 / \Lambda_7 \Lambda_8^2 \Lambda_9 + \frac{\sqrt{q_3 q_5 t_3 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2^3 \Lambda_4 \Lambda_6 / (\Lambda_7 \Lambda_9)^3 \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{t_3 \sqrt{q_1 q_6}}{\sqrt{y_1 y_3}} E_1^2 (\Lambda_2 \Lambda_5)^2 / \Lambda_{10} \Lambda_8^2 + \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_3 t_4}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 \Lambda_5 / \Lambda_8 \\
& + \frac{t_5 \sqrt{q_3 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / \Lambda_{10} (\Lambda_7 \Lambda_9)^2 + \frac{q_5 t_5}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_2 \Lambda_6)^2 / \Lambda_{10} (\Lambda_7 \Lambda_9)^2 \\
& + \left. \frac{\sqrt{q_5 q_6 t_5 t_6}}{\sqrt{y_3} \sqrt[4]{y_2 y_3}} \Lambda_2 \Lambda_6 / \Lambda_7 \Lambda_9 \right\}^{1/2} \\
& / \left\{ \frac{q_2 \sqrt{t_1 t_3}}{\sqrt{y_1 y_2}} E_1^2 E_2^2 \Lambda_{10} (\Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^2 / \Lambda_4 \Lambda_5^2 + \frac{\sqrt{q_2 q_5 t_2 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_3}} E_1 E_2 \Lambda_2^2 \Lambda_3 / \Lambda_6 \Lambda_8 \right. \\
& + 2 \frac{\sqrt{q_2 q_4 t_2 t_3}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_1 y_2}} E_1 E_2 \Lambda_2 (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^3 \Lambda_{10} / \Lambda_3 \Lambda_4 \Lambda_5^2 + \frac{\sqrt{q_4 q_5 t_4 t_5}}{\sqrt{y_2} \sqrt[4]{y_2 y_3}} E_2 \Lambda_2 \Lambda_7 \Lambda_9 / \Lambda_6 \\
& \left. + \frac{q_4 t_3}{y_2} (\Lambda_7 \Lambda_8 \Lambda_9)^4 \Lambda_{10}^3 / \Lambda_4^2 \Lambda_5^4 + \frac{t_5 \sqrt{q_1 q_6}}{\sqrt{y_2 y_3}} (\Lambda_7 \Lambda_9)^2 \Lambda_{10} / \Lambda_6^2 \right\}^{1/2}. \quad (C.18)
\end{aligned}$$

O procedimento autoconsistente utilizado aqui é idêntico ao caso anterior, iteragindo-se as Equações (C.17) e (C.18), a partir de uma definição inicial para as variáveis h_i e Λ_k , e até que seja alcançada a condição de convergência,

$$\sum_k c_k \leq 10^{-7},$$

calculando-se, também, após cada iteração, novos valores para as frações derivadas t_i , q_i , y_i e w_1 . A ‘convergência desacelerada’ descrita na seção anterior é particularmente necessária aqui porque a convergência numérica das 34 equações autoconsistentes leva freqüentemente a instabilidades numéricas (*overflows*). Mesmo assim subsistem problemas de convergência numérica, como os observados na Fig. 3.7, em que $y_1 \rightarrow 0$ abruptamente, quando deveria ter um decaimento contínuo a valores muito pequenos. Além disso, o cálculo autoconsistente descrito aqui é muito pesado computacionalmente, o que implica em um grande esforço de otimização e substituição de variáveis e utilização de ‘soluções tentativas’ para a convergência. A programação utilizada aqui foi feita em linguagem *PASCAL* (Wirth 1976) em sistemas *Sun (SPARC)* e *Digital (Alpha)*.

A aproximação C_2 apresentou resultados bastante bons comparados aos obtidos pelas simulações Monte Carlo no equilíbrio (algoritmo de Metropolis), para as probabilidades de pares y_1 e w_1 na presença de interações a primeiros e segundos vizinhos, ϵ_1 e ϵ_2 , excetuando-se os casos de transições de ordenamento, em que uma das variáveis y_1 ou w_1 vai a valores

tendendo a zero devido a um termo de repulsão suficientemente grande associado à outra variável. Entretanto, mesmo estes casos mostram que, apesar de a aproximação C_2 não ser ‘completa’, ela é suficientemente ‘boa’ para o propósito de comparação com os resultados de Monte Carlo, como descrito nas Seções 3.3 e 3.4.

Referências

1. D. L. Adams, *Consequences of adsorbate-adsorbate interactions for thermal desorption and LEED measurements*, Surf. Sci. **42** (1), pp 12–36, Março 1974.
2. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5ª edição, Oxford University Press, Oxford, 1994.
3. E. Bauer, *Low energy electron diffraction (LEED) and Auger methods*, em R. Gomer, editor, *Interactions on Metal Surfaces*, vol. 36 de *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, New York, 1975.
4. H. A. Bent, *The Second Law*, Oxford University Press, New York, 1965.
5. K. Binder e D. P. Landau, *Square lattice gases with two- and three-body interactions: A square model for the adsorption of hydrogen on Pd(100)*, Surf. Sci. **108** (3), pp 503–25, Julho 1981.
6. K. Binder e D. Stauffer, *A simple introduction to Monte Carlo simulation and some specialized topics*, em K. Binder, editor, *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*, vol. 4 de *Topics in Current Physics*, Springer Verlag, Berlin, 2ª edição, 1987.
7. A. B. Bortz, M. H. Kalos e J. L. Lebowitz, *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems*, J. Comput. Phys. **17** (1), pp 10–18, Janeiro 1975.
8. M. Boudart, *Concepts in heterogeneous catalysis*, em R. Gomer, editor, *Interactions on Metal Surfaces*, vol. 36 de *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, New York, 1975.

9. W. Brown, *Gambling on the wrong numbers from Monte Carlo*, New Scientist, p 16, 24 Abril 1993.
10. A. L. Cabrera, *Desorption studies of hydrogen and carbon monoxide from nickel surfaces using thermal desorption spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (4), pp 3229-36, Julho/Agosto 1990.
11. A. L. Cabrera, *Studies of hydrogen desorption from cobalt surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **11** (1), pp 205-08, Janeiro/Fevereiro 1993.
12. P.-L. Cao, *Computer experiments for surface diffusion: The real time in Monte Carlo simulation*, Phys. Rev. Lett. **73** (19), pp 2595-98, Novembro 1994.
13. C.-M. Chan e W. H. Weinberg, *An analysis of thermal desorption mass spectra. II*, Appl. Surf. Sci. **1** (3), pp 377-87, Janeiro 1978.
14. C.-M. Chan, R. Arris e W. H. Weinberg, *An analysis of thermal desorption mass spectra. I*, Appl. Surf. Sci. **1** (3), pp 360-76, Janeiro 1978.
15. K. Christmann, *Phase transitions in chemisorbed hydrogen layers*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90** (3), pp 307-16, Março 1986.
16. B. E. Cooper, *Statistics for Experimentalists*, Pergamon Press, Oxford, 1969.
17. A. Datar e S. D. Prasad, *Role of adsorbate interactions in surface dynamics and phase transformations: Mean-field and quasichemical approximation approaches*, J. Chem. Phys. **100** (2), pp 1742-55, Janeiro 1994.
18. D. de Fontaine, *Configurational Thermodynamics of Solid Solutions*, Solid State Physics, Academic Press, New York, 1979.
19. G. Ehrlich, *Kinetics and experimental basis of flash desorption*, J. Appl. Phys. **32** (1), pp 4-15, Janeiro 1961.
20. G. Ertl, *Oscillatory catalytic reactions at single crystal surfaces*, Adv. Catal. **37**, pp 213-77, 1990.

21. R. D. Evans, *The Atomic Nucleus*, McGraw-Hill, New York, 1955.
22. J. L. Falconer e R. J. Madix, *Desorption rate isotherms in flash desorption analysis*, J. Catal. **48** (1/3), pp 262-68, Junho 1977.
23. K. A. Fichthorn e W. H. Weinberg, *Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations*, J. Chem. Phys. **95** (2), pp 1090-96, Julho 1991.
24. C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Processes, for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, Springer Series in Synergetics, Springer Verlag, Berlin, 1983.
25. R. P. H. Gasser, *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
26. S. M. George, A. M. DeSantolo e R. B. Hall, *Surface diffusion of hydrogen on Ni(100) studied using laser-induced thermal desorption*, Surf. Sci. Lett. **159** (1), pp L425-32, Agosto 1985.
27. D. T. Gillespie, *A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions*, J. Comput. Phys. **22** (4), pp 403-34, Dezembro 1976.
28. D. T. Gillespie, *Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions*, J. Phys. Chem. **81** (25), pp 2340-61, Dezembro 1977.
29. R. J. Glauber, *Time-dependent statistics of the Ising model*, J. Mat. Phys. **4** (2), pp 294-307, Fevereiro 1963.
30. R. Gomer, *Diffusion of adsorbates on metal surfaces*, Rep. Prog. Phys. **53** (7), pp 917-1002, Julho 1990.
31. R. Gorte e L. D. Schmidt, *Desorption kinetics with precursor intermediates*, Surf. Sci. **76** (2), pp 559-73, Setembro 1978.
32. D. Gupta e C. S. Hirtzel, *Thermal desorption of interacting molecules from mixed adlayers*, Surf. Sci. **210** (3), pp 322-38, Março 1989.

33. K. Heinz, *LEED and DLCD as modern tools for quantitative surface structure determination*, Rep. Prog. Phys. **58** (10), pp 637-704, Outubro 1995.
34. E. S. Hood, B. H. Toby e W. H. Weinberg, *Precursor-mediated molecular chemisorption and thermal desorption: The interrelationships among energetics, kinetics and adsorbate lattice structure*, Phys. Rev. Lett. **55** (22), pp 2437-40, Novembro 1985.
35. M. Hoyuelos e H. O. Martín, *Rate equation of the $A + A \rightarrow A$ reaction with probability of reaction and diffusion*, Phys. Rev. E **48** (5), pp 3309-13, Novembro 1993.
36. K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, 1963.
37. F. James, *A review of pseudorandom number generators*, Comp. Phys. Commun. **60** (3), pp 329-44, Outubro 1990.
38. R. Kikuchi, *A theory of cooperative phenomena*, Phys. Rev. **81** (6), pp 988-1003, Março 1951.
39. R. Kikuchi, *Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method*, J. Chem. Phys. **60** (3), pp 1071-80, Fevereiro 1974.
40. R. Kikuchi e S. G. Brush, *Improvement of the Cluster-Variation Method*, J. Chem. Phys. **47** (1), pp 195-203, Julho 1967.
41. H. J. Kreuzer, *Theory of surface processes*, Appl. Phys. A **51** (6), pp 491-97, Dezembro 1990.
42. H. J. Kreuzer, *Thermal desorption kinetics*, Langmuir **8** (3), pp 774-81, Março 1992.
43. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3^ª edição, Harper and Row, New York, 1987.
44. S. J. Lombardo e A. T. Bell, *A Monte Carlo model for the simulation of temperature-programmed desorption spectra*, Surf. Sci. **206** (1/2), pp 101-23, Novembro 1988.

45. H. H. Madden, Jr, *Comments on the Savitzky-Golay convolution method for least-squares fit smoothing and differentiation of digital data*, Anal. Chem. **50** (9), pp 1383–86, Agosto 1978.
46. J. Mai, V. N. Kuzovkov e W. von Niessen, *Stochastic model for complex surface-reaction systems with application to NH_3 formation*, Phys. Rev. E **48** (3), pp 1700–09, Setembro 1993.
47. J. Mai, V. N. Kuzovkov e W. von Niessen, *Stochastic model for the $A+B_2$ surface reaction: Island formation and complete segregation*, J. Chem. Phys. **100** (8), pp 6073–81, Abril 1994.
48. R. Matthews, *It's a lottery*, New Scientist, pp 38–42, 22 Julho 1995.
49. B. Meng e W. H. Weinberg, *Monte Carlo simulations of temperature programmed desorption spectra*, J. Chem. Phys. **100** (7), pp 5280–89, Abril 1994.
50. B. Meng e W. H. Weinberg, *Theoretical and simulation studies of recombinative temperature programmed desorption*, J. Chem. Phys. **102** (2), pp 1003–13, Janeiro 1995.
51. D. Menzcl, *Desorption phenomena*, em R. Gomer, editor, *Interactions on Metal Surfaces*, vol. 36 de *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, New York, 1975.
52. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines*, J. Chem. Phys. **21** (6), pp 1087–92, Junho 1953.
53. K. Müller, *Relaxation and reconstruction of solid surfaces*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90** (3), pp 184–90, Março 1986.
54. S. H. Payne, H. J. Kreuzer e L. D. Roclofs, *Isosteric heat of adsorption for repulsive interactions*, Surf. Sci. Lett. **259** (3), pp L781–86, Dezembro 1991.
55. J. Pichler e H. U. Zschiesche, *Simulationenmethoden*, Teubner, Leipzig, 1978.

56. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky e W. T. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
57. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, 2^a edição, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
58. P. A. Redhead, *Thermal desorption of gases*, *Vacuum* **12** (4), pp 203-11, Julho 1962.
59. J. L. Sales e G. Zgrablich, *Thermal desorption of interacting molecules from heterogeneous surfaces*, *Phys. Rev. B* **35** (18), pp 9520-28, Junho 1987.
60. J. L. Sales e G. Zgrablich, *Thermal desorption of interacting molecules from heterogeneous surfaces: Application to CO desorption from MgO*, *Surf. Sci.* **187** (1), pp 1-20, Agosto 1987.
61. J. L. Sales, G. Zgrablich e V. P. Zhidlanov, *Lattice-gas model for calculating thermal desorption spectra: Comparison between analytical and Monte Carlo results*, *Surf. Sci.* **209** (1/2), pp 208-14, Fevereiro 1989.
62. L. D. Schmidt, *Chemisorption: Aspects of the experimental situation*, em R. Gomer, editor, *Interactions on Metal Surfaces*, vol. 36 de *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, New York, 1975.
63. M. Silverberg e A. Ben-Shaul, *Adsorbate islanding in surface reactions: A combined Monte Carlo-lattice gas approach*, *J. Chem. Phys.* **87** (5), pp 3178-94, Setembro 1987.
64. J. R. Smith, Jr e A. Zangwill, *Kinetics of ordering and disordering for a two-dimensional binary lattice gas*, *Surf. Sci.* **316** (3), pp 359-72, Setembro 1994.
65. I. Sobol, *O Método de Monte Carlo*, Mir, Moscou, 1983.
66. M. R. Spiegel, *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas*, McGraw-Hill, São Paulo, 1973.

67. J. L. Taylor e W. H. Weinberg, *A method for assessing the coverage dependence of kinetic parameters: Application to carbon monoxide desorption from iridium (100)*, Surf. Sci. **78** (2), pp 259-73, Dezembro 1978.
68. W. F. van Gunsteren e H. J. C. Berendsen, *Computer simulations of Molecular Dynamics: Methodology, applications and perspectives in chemistry*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **29** (9), pp 992-1023, Setembro 1990.
69. N. Wirth, *ALGORITHMS + DATA STRUCTURES = PROGRAMS*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1976.
70. J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
71. V. P. Zhdanov, *Lattice-gas model of bimolecular reaction on surface*, Surf. Sci. Lett. **102** (1), pp L35-40, Janeiro 1981.

Lista de Figuras

1.1	Processos básicos de superfícies: (a) dessorção e adsorção simples, (b) dessorção recombinativa e adsorção dissociativa, (c) difusão superficial (Kreuzer 1990, 1992).	3
1.2	Diagrama esquemático da barreira potencial para o processo de dessorção, onde E_{des} é a energia de ativação do processo e E_b a energia de ligação da molécula adsorvida. Quando E_{des} e E_b são iguais, o processo de dessorção é dito <i>não ativado</i> (Glasser 1987).	6
1.3	Exemplos de espectros de Dessorção a Temperatura Programada de primeira ($m = 1$) (a) e segunda ($m = 2$) (b) ordens, com $k_{des} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_{des} = 1,085 \text{ eV/molécula}$, $\beta = 5 \text{ K/s}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, e coberturas iniciais $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$ (seqüência das curvas de cima para baixo).	9
1.4	Processos básicos de superfície como transições discretas em um modelo de gás-de-rede: (a) dessorção simples, (b) dessorção recombinativa, (c) difusão superficial entre sítios a primeiros vizinhos.	15
2.1	Resultados para a Dessorção a Temperatura Programada do processo de segunda ordem, com $E_{des} = 0,9978 \text{ eV/molécula}$ e $\nu_{des} = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $\beta = 1 \text{ K/s}$, para as coberturas iniciais $\theta_0 = 0,7$ e $0,3$. Os círculos representam as simulações Monte Carlo, com $N_s = 10000$ sítios e $\eta = 10$, e as curvas contínuas a integração numérica da equação diferencial correspondente.	27

2.2	Espectros de dessorção térmica com parâmetros correspondentes à figura anterior, com $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$, onde as derivadas foram feitas dentro de um procedimento de suavização.	28
2.3	Variação entre a taxa de dessorção e difusão, $\eta = r_{dif}/r_{des}^{(2)}$, na evolução temporal da cobertura total para uma cobertura inicial de $\theta_0 = 0,7$, com η entre 10 e $0,0001$, variando por fatores de 10 (seqüência das curvas de cima para baixo). A curva inferior, com $\eta = 10$, corresponde à solução integrada.	29
3.1	Exemplos de eventos de (a) dessorção, mostrando as contribuições a primeiros (laterais) e segundos vizinhos (diagonais) na energia de ativação para dessorção; e (b) difusão, para sítios a primeiros e segundos vizinhos.	33
3.2	Diagrama esquemático das barreiras energéticas (energias de ativação) para que a difusão ocorra, entre sítios de energias totais diferentes e iguais (Laidler 1987).	34
3.3	Partição da vizinhança imediata do par central de adsorbatos em termos dos blocos h_i e d_i	37
3.4	Estruturas ordenadas $c(2 \times 2)$ (a) e $p(2 \times 2)$ (b) correspondendo às fases ordenadas a $\theta = 0,5$ nas Figuras 3.5 e 3.9, respectivamente.	40
3.5	Probabilidades de pares para primeiros e segundos vizinhos y_p (a) e w_p (b) em função da cobertura θ , para $\Delta_l = 0,1$ eV e $\Delta_d = 0$, a 300 K. Os círculos representam a simulação Monte Carlo com $\eta = 50$, a linha contínua é a aproximação C_2 , e a linha tracejada em (a) a aproximação <i>quasi</i> -química.	41
3.6	O mesmo que a Fig. 3.5, com $\Delta_l = 0,05$ eV e $\Delta_d = 0$	43
3.7	Probabilidade de pares a primeiros vizinhos y_p em função da energia reduzida $\Delta_l/k_H T$ com $\theta = 0,5$ dentro da aproximação C_2 . A curva tracejada é a continuação provável da curva que cai a zero devido a erros de arredondamento. O ponto A é o ponto a partir do qual a fase $c(2 \times 2)$ deve aparecer, de acordo com Payne <i>et al</i> (1991) e a posição B corresponde ao mínimo de dessorção da Fig. 3.10 com $\theta_0 = 1$	44

3.8 O mesmo que as Figs. 3.5 e 3.6, com $\Delta_l = 0,05$ eV e $\Delta_d = 0,025$ eV. 46

3.9 O mesmo que as Figs. 3.5, 3.6 e 3.8, com $\Delta_d = 0$ e $\Delta_l = 0,1$, mostrando uma transição de ordenamento para a fase $p(2 \times 2)$ (Figura 3.4-b) a $\theta = 0,5$. 47

3.10 Espectros de DTP para $T_0 = 300$, $\beta = 4$ K/s, $\nu_{dcs} = 10^{13}$ s⁻¹, $E_{dcs} = 1,6$ eV, $\Delta_l = 0,1$ eV e $\Delta_d = 0$, para coberturas iniciais $\theta_0 = 1, 0,4$ e $0,25$. As curvas de simulação estão representadas pelos círculos ($\tau_{max} = 0,1$ s e $\eta = 50$) e as aproximações de blocos pelas linhas contínuas. 50

3.11 O mesmo que Fig. 3.10, com $\Delta_l = 0,05$ eV, para $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5, 0,25$ e $0,1$. 51

3.12 O mesmo que as Figs. 3.10 e 3.11, com $\Delta_l = 0,05$ eV, $\Delta_d = 0,025$ eV. 52

3.13 Probabilidade de pares a primeiros vizinhos y_p em função da cobertura θ , para $\Delta_l = -0,025$ eV e $\Delta_d = -0,0125$ eV, a 300 K. Os círculos representam a simulação Monte Carlo com $\eta = 2000$ e a linha contínua a aproximação C_2 53

3.14 Espectros de DTP para $T_0 = 300$, $\beta = 5$ K/s, $\nu_{dcs} = 10^{13}$ s⁻¹, $E_{dcs} = 1,6$ eV, $\Delta_l = -0,025$ eV e $\Delta_d = -0,0125$ eV, para coberturas iniciais $\theta_0 = 1, 0,75, 0,5$ e $0,25$. As curvas de simulação estão representadas pelos círculos ($\tau_{max} = 0,1$ s e $\eta = 50$) e as aproximações de blocos pelas linhas contínuas. 55

3.15 Espectros de DTP com $\theta_0 = 1$, $\beta = 5$ K/s, $T_0 = 300$ K, $E_{dcs} = 1,6$ eV, com $\Delta_d = \Delta_l/2$, e $\Delta_l = +0,05$ eV [(a) Fig. 3.12], $+0,025$ eV (b), 0 [(c) processo de segunda ordem], $-0,025$ eV [(d) Fig. 3.14] e $-0,05$ eV (e), utilizando-se a aproximação de blocos. As curvas estão normalizadas pelos seus máximos. 56

Lista de Tabelas

3.1	Configurações utilizadas da aproximação C_2 e derivadas, utilizados para a descrição das funções de correlação no <i>quasi</i> -equilíbrio e da cinética de dessorção.	38
C.1	Blocos básicos x_i e y_i utilizados nas aproximações de pares (unidimensional) e de Bethe-Peierls (ou <i>quasi</i> -química). Os termos β_i entre parênteses são as multiplicidades das frações y_i	70
C.2	Blocos básicos e fatores de degenerescência das aproximações do Método de Variação de Blocos utilizadas neste trabalho (Kikuchi e Brush 1967). . .	71
C.3	Blocos básicos t_i da aproximação C_1 ; os termos entre parênteses são as multiplicidades τ_i correspondentes.	76
C.4	Conjunto de blocos básicos (h_i) e derivados (t_i , q_i , y_i e x_i) utilizados na aproximação C_2 , com as multiplicidades respectivas (terceira e sexta colunas). A fração w_1 não entra no cálculo da entropia, mas faz parte da definição da energia interna.	81

Und wieder ist ein Tag vollbracht,
und haben wir auch nur Miß gemacht
Schlaft wohl ihr lieben Sorgen,
und leckt mich am Arsch bis Morgen.
Und Morgen mit der selben Fleiße,
geht's wieder an die selbe Scheiße.