

## Parte A

### Questão 1 (20 pts). item (a)

Tabela 1: Ajustes: modelo = adsorção,  $kT = 1.0 \text{ eV}$ ,  $\mu_A = 0.0 \text{ eV}$ ,  $\mu_B = -0.0 \text{ eV}$ , médias calculadas com  $M = 10$  configurações.

L	$f_{A,N}$	$\sigma_{A,N}$	$f_{B,N}$	$\sigma_{B,N}$
10	0.363	0.017	0.357	0.015
20	0.387	0.006	0.333	0.009
30	0.373	0.005	0.346	0.005
40	0.375	0.004	0.348	0.005
50	0.379	0.003	0.347	0.003

### item (b)

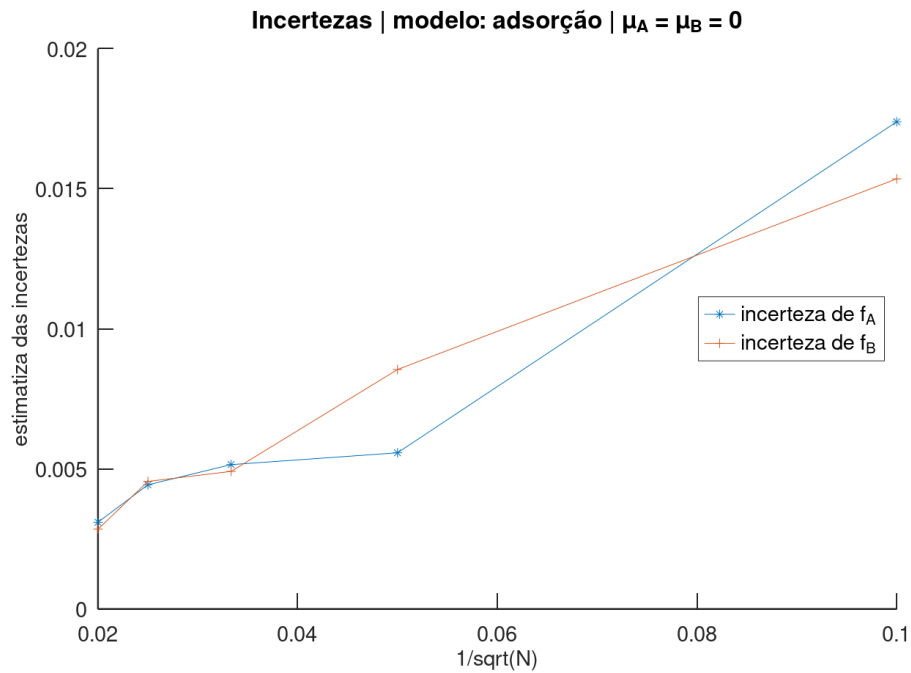


Figura 1: Incertezas das médias  $\sigma$  em função de  $1/\sqrt{N}$  com os dados da tabela 1.

No modelo **adsorção** os estados de cada sítio da rede são independentes. Estatisticamente, espera-se que a incerteza da média (erro padrão)  $\sigma \propto 1/\sqrt{N}$ . O gráfico acima, sem incertezas das incertezas, qualitativamente mostra que este comportamento é aproximadamente observado.

item (c)

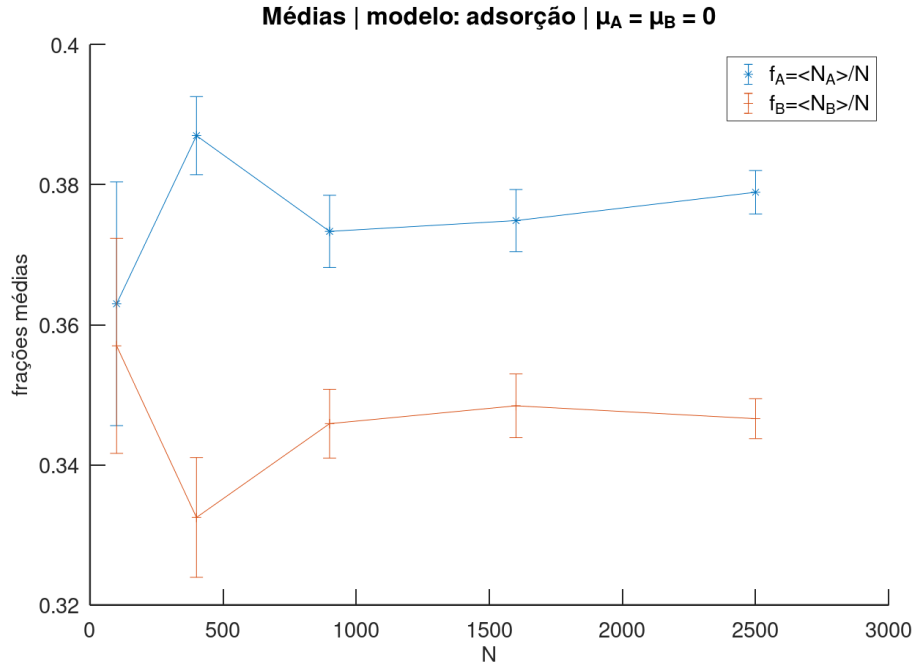


Figura 2: Valores médios  $f_{A|B,N}$ , com respectivas incertezas, em função de  $L$  com os dados da tabela 1.

O comportamento de temperatura infinita  $f_{A,N}$  e  $f_{B,N}$  são iguais. Experimentalmente, isto significa que suas estimativas **coincidem dentro das barras de erro**. Do gráfico 2 temos que:

- Certamente  $f_{A,N}$  e  $f_{B,N}$  são iguais dentro da barra de erro para  $N = 100$  ( $L = 10$ ).
- Com  $L \geq 30$ , é possível afirmar que as estimativas de  $f_{A,N}$  e  $f_{B,N}$  são distintas. Além disso, o comportamento das estimativas com o aumento de  $L$  é o esperado (1) Quanto maior  $L$  mais precisa é a medida e (2) medidas mais precisas estão dentro da barra de erro das menos precisas.
- As estimativas  $L = 20$  apresentam variação estatística além da esperada.
- Portanto com uma amostragem de  $M = 10$ , a coincidência das estimativas de  $f_{A,N}$  e  $f_{B,N}$  é clara em  $L = 100$ , mas não se pode descartar de  $L = 200$ . Logo, a resposta do item (b) é para redes menores que 100 (ou 200).

Note que a temperatura  $kT = 1,00$  eV é alta o suficiente para mascarar as diferenças entre os dois tipos de moléculas em redes pequenas. A expectativa é que  $|\epsilon_A|$  e  $|\epsilon_B|$  sejam menores que 1,00 eV.

## Questão 2 (15 pts).

O comportamento teórico previsto é

$$r_A = \frac{f_A}{f_0} = \exp[\beta(\mu_A - \epsilon_A)]. \quad (1)$$

Linearizando essa expressão, obtém-se

$$\ln(r_A) = \beta\mu_A - \beta\epsilon_A. \quad (2)$$

Vemos, portanto, que  $\ln(r_A)$  varia linearmente com  $\mu_A$ , isto é,

$$\ln(r_A) = b\mu_A + a. \quad (3)$$

Dessa forma, o coeficiente angular é  $b = \beta = 1/kT$  e o termo independente é  $a = -\beta\epsilon_A$ . Assim,

$$\epsilon_A = -\frac{a}{b}. \quad (4)$$

### Metodologia.

(1) Estimam-se os valores médios de  $f_A$  e seus respectivos desvios (erro padrão) para os seis valores de potencial químico do conjunto  $\mu_A \in \{0,0; -0,1; -0,2; -0,3; -0,4; -0,5\}$ . (2) Determina-se a razão  $r_A = f_A/(1-f_A)$ . (3) Elabora-se um gráfico de  $r_A$  em função de  $\mu_A$  em papel monolog. (4) Um comportamento **linear** nessa escala **verifica** que os tamanhos da rede  $L$  e da amostragem  $M$  utilizados são suficientes para reproduzir o comportamento teórico previsto no intervalo de  $\mu_A$  adotado. (5) Uma vez verificada essa condição, o valor de  $\epsilon_A$  pode ser estimado a partir dos coeficientes do ajuste linear de  $\ln(r_A)$  em função de  $\mu_A$ .

### Ajustes do simulador LGSIM.

- modelo = adsorção;
- $kT = 0,2$  eV; temperatura razoavelmente baixa, favorecendo a adsorção;
- $\mu_B = -10$  eV, de modo que não haja adsorção de moléculas do tipo  $B$ , implicando  $f_0 = 1 - f_A$ ;
- $L = 50$  e amostragem  $M = 10$  para as estimativas de  $f_A$ . Na questão 1, verificou-se que amostragens com  $M = 10$  e  $L = 50$  fornecem estimativas de  $\langle N_A \rangle$  com boa precisão.

## Execução.

Com os ajustes acima, para cada valor de  $\mu_A$  geram-se  $M = 10$  configurações da rede. A partir delas, estimam-se as médias  $f_A = \langle N_A \rangle / L^2$  e suas respectivas incertezas  $\sigma_f$  (dadas pelo erro padrão).

Tabela 2: Ajustes: modelo = adsorção,  $kT = 0,2 \text{ eV}$ ,  $\mu_B = -10,0 \text{ eV}$ ,  $L = 50$ , cada valor médio foi calculado com  $M = 10$  configurações.

$\mu_A \text{ (eV)}$	$f_A$	$\sigma_f$	$r_A$	$\sigma_r$
0.0	0.772	0.003	3.40	0.06
-0.1	0.66552	0.002	1.99	0.02
-0.2	0.55772	0.003	1.261	0.017
-0.3	0.42508	0.004	0.739	0.012
-0.4	0.31584	0.004	0.462	0.008
-0.5	0.2174	0.003	0.278	0.005

O comportamento logarítmico de  $r_A$  em função de  $\mu_A$  é verificado ao se plotarem os valores da Tabela 2 em escala monolog, conforme mostrado no gráfico abaixo.

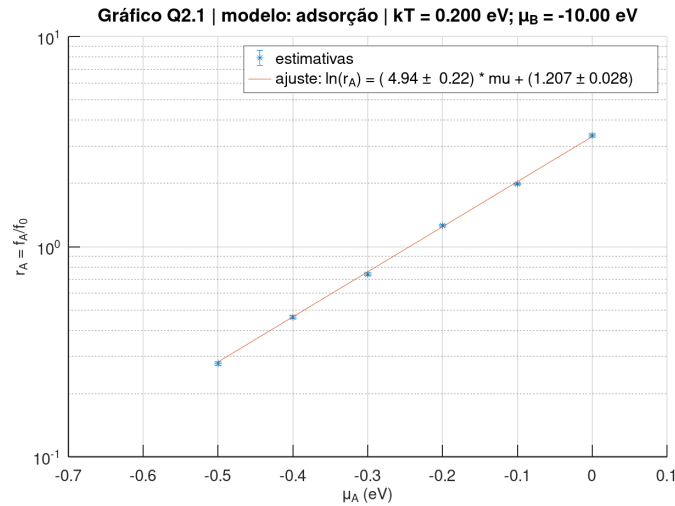


Figura 3:

O Gráfico 4 apresenta as estimativas de  $r_A$  juntamente com o ajuste linear. Conforme discutido na **Metodologia**, isso permite estimar  $\epsilon_A$  a partir dos valores  $a = (1,208 \pm 0,013) \text{ eV}$  e  $b = (4,98 \pm 0,04) \text{ eV}^{-1}$ :

$$\epsilon_A = (-0,243 \pm 0,003) \text{ eV} . \quad (5)$$

Adicionalmente, o valor estimado da temperatura,  $kT_{\text{est}} = 1/b = (0,2093 \pm 0,0018) \text{ eV}$ , é compatível com o valor  $kT = 0,2 \text{ eV}$  fixado no simulador.

### Questão 3 (15 pts).

Todos os procedimentos são idênticos aos da Questão 2, trocando  $A \rightarrow B$ . Logo mudamos o ajuste fixo de  $\mu_A = -10 \text{ eV}$  para que não haja moléculas do tipo  $A$  e variamos  $\mu_B \in \{0,0; -0,1; -0,2; -0,3; -0,4; -0,5\}$ . Para cada valor de  $\mu_B$ , gera-se  $M = 10$  configurações do sistema, e estima-se as médias  $f_B = \langle N_B \rangle / L^2$  e  $r_B = f_B / (1 - f_B)$ .

Tabela 3: Ajustes: modelo = adsorção,  $kT = 0,2 \text{ eV}$ ,  $\mu_A = -10,0 \text{ eV}$ ,  $L = 50$ , cada valor médio foi calculado com  $M = 10$  configurações.

$\mu_B \text{ (eV)}$	$f_B$	$\sigma_f$	$r_B$	$\sigma_r$
0.0	0.671	0.003	2.039	0.007
-0.1	0.560	0.004	1.271	0.007
-0.2	0.431	0.004	0.755	0.008
-0.3	0.315	0.003	0.459	0.005
-0.4	0.219	0.004	0.280	0.007
-0.5	0.1441	0.0017	0.168	0.003

O comportamento logarítmico de  $r_B$  em função de  $\mu_B$  é verificado ao se plotarem os valores da Tabela 3 em escala monolog, conforme mostrado no gráfico abaixo.

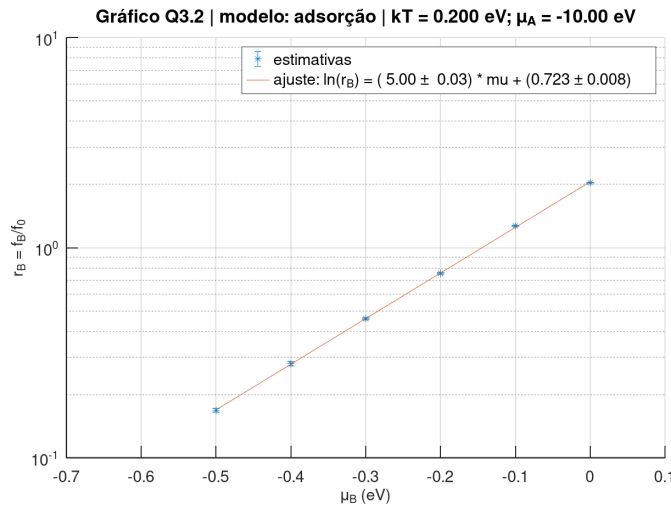


Figura 4:

O Gráfico ?? apresenta as estimativas de  $r_B$  juntamente com o ajuste linear. Isso permite estimar  $\epsilon_B$  a partir dos valores  $a = (0,723 \pm 0,008) \text{ eV}$  e  $b = (5,00 \pm 0,03) \text{ eV}^{-1}$ :

$$\epsilon_B = (-0,145 \pm 0,002) \text{ eV} . \quad (6)$$

Adicionalmente, o valor estimado da temperatura,  $kT_{\text{est}} = 1/b = (0,2000 \pm 0,0010) \text{ eV}$ , é compatível com o valor  $kT = 0,2 \text{ eV}$  fixado no simulador.

**Questão 4 (20 pts).**

Escolhendo  $\mu_A = \epsilon_A$  e  $\mu_B = \epsilon_B$ , de acordo com a Eq. (1) da prova, o termo de energia de sítio se anula e a energia de uma configuração passa a depender apenas do número de pares  $A-B$  em primeiros vizinhos:

$$E(N_A, N_B, N_{AB}) = J N_{AB}.$$

Assim, o peso estatístico de uma configuração com  $N_{AB}$  pares é proporcional a

$$\exp(-\beta J N_{AB}). \quad (7)$$

A simulação fornece a fração média de pares

$$f_{AB} = \frac{\langle N_{AB} \rangle}{2L^2}, \quad (8)$$

onde  $2L^2$  é o número total de ligações de primeiros vizinhos em uma rede quadrada com condições periódicas de contorno.

Em geral, a probabilidade de observar um dado valor de  $N_{AB}$  envolve também um fator combinatório  $g(N_{AB})$ , que conta o número de configurações distintas com o mesmo  $N_{AB}$ :

$$P(N_{AB}) \propto g(N_{AB}) \exp(-\beta J N_{AB}). \quad (9)$$

No regime em que a concentração de pares  $A-B$  é baixa, a variação de  $g(N_{AB})$  com  $N_{AB}$  é subdominante quando comparada ao fator exponencial de Boltzmann. Nessa aproximação, a dependência dominante da fração média de pares com a temperatura é aproximadamente exponencial, de modo que

$$f_{AB} \propto \exp[-J/(k_B T)]. \quad (10)$$

A constante de proporcionalidade pode depender das frações  $f_A$  e  $f_B$ . Uma maneira de reduzir essa dependência é considerar a razão

$$p_{A-B} \equiv \frac{f_{AB}}{f_A} \propto \exp[-J/(k_B T)]. \quad (11)$$

Essa grandeza pode ser interpretada, em uma rede diluída, como a probabilidade de que um sítio primeiro vizinho de uma molécula  $A$  esteja ocupado por uma molécula  $B$ . Naturalmente espera-se que  $p_{A-B} \equiv \frac{f_{AB}}{f_B}$ , ou seja, as mesmas considerações são válidas trocando-se  $A$  por  $B$ .

Também é razoável supor que

$$\frac{f_{AB}}{f_A \cdot f_B} \propto \exp[-J/(k_B T)]. \quad (12)$$

Neste gabarito, utilizamos a Eq. (11) para determinar  $J$ . Empregando a mesma metodologia das Questões 2 e 3, o sistema é simulado para diferentes valores de  $T$ , e para cada um deles avaliam-se as médias  $p_{A-B}(T)$ . Se o gráfico de  $\ln p_{A-B}$  em função de  $1/(k_B T)$  apresentar um comportamento linear, as hipóteses adotadas são consistentes, e o coeficiente angular do ajuste fornece o valor de  $J$ .

Também serão consideradas corretas respostas que utilizem as Eqs. (10) ou (12), desde que sigam a mesma metodologia de verificação gráfica do comportamento exponencial dessas grandezas.

Tabela 4: Ajustes: modelo = adsorção;  $\mu_A = -0,243$  eV (estimativa de  $\epsilon_A$ ),  $\mu_B = -0,147$  eV (estimativa de  $\epsilon_B$ ),  $L = 50$ , médias calculadas com  $M = 10$  configurações.

$kT$ (eV)	$f_A$	$\sigma_A$	$f_B$	$\sigma_B$	$f_{AB}$	$\sigma_{AB}$
0.05	0.449	0.005	0.453	0.008	1.16	0.02
0.10	0.390	0.006	0.391	0.006	0.722	0.013
0.20	0.360	0.008	0.361	0.010	0.57	0.02
0.30	0.353	0.013	0.350	0.010	0.52	0.02
0.40	0.346	0.011	0.344	0.012	0.496	0.012
0.50	0.344	0.011	0.343	0.012	0.490	0.018
1.00	0.344	0.011	0.332	0.009	0.465	0.012
1.50	0.335	0.008	0.333	0.012	0.45	0.02
2.00	0.338	0.011	0.333	0.010	0.454	0.015

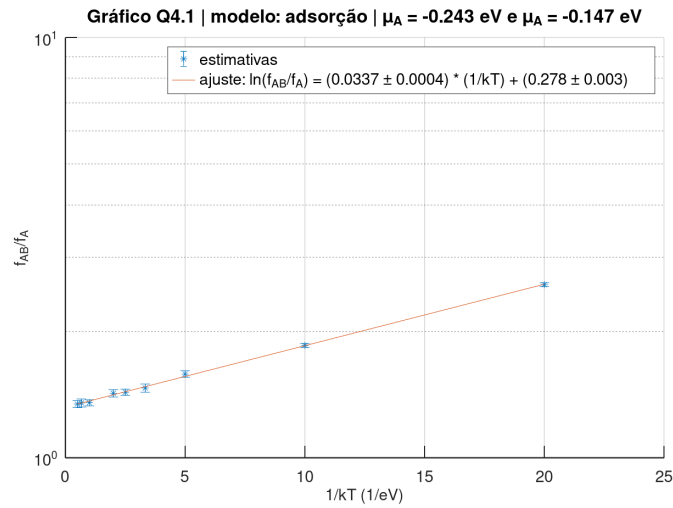


Figura 5:

Tabela 5: Valores de J

função ajustada	$-J$ (eV)	
$f_{AB}/f_A$	$(0,0337 \pm 0,0004)$	gabarito (eq. 11)
$f_{AB}/f_B$	$(0,0323 \pm 0,0004)$	gabarito (eq. 11)
$f_{AB}$	$(0,0484 \pm 0,0004)$	aceitável (eq. 10)
$f_{AB}/(f_A \cdot f_B)$	$(0,0176 \pm 0,0003)$	aceitável (eq. 12)

### Questão 5 (30 pts).

**Metodologia.** Vamos comparar o comportamento do sistema com a reação e sem reação considerando os parâmetros ajustados da **Questão 4**. É necessário mostrar o impacto da reação no comportamento de equilíbrio dado pela equação equação 7 da prova. No gabarito da Questão 4, mostramos que para uma rede diluída, as médias  $f_{AB}/f_A \propto e^{-\beta J}$ . Portanto, nesta questão é necessário determinar essas para vários valores de  $T$ . Em seguida plotar  $(f_{AB}/f_A)^{(a+r)}$  (modelo *adsorção + reação*) em um papel mono log e mostrar que esta grandeza **não apresenta comportamento linear na escola mono-log**. Portanto a reação faz com que o equilíbrio não seja mais dado pela distribuição de Boltzmann. (Ao contrário do verificado na Questão 4 no comportamento de  $(f_{AB}/f_A)^{(a)}$  – modelo *adsorção*.)

Tabela 6: Ajustes: modelo = adsorção + reação;  $\mu_A = -0,243$  eV (estimativa de  $\epsilon_A$ ),  $\mu_B = -0,147$  eV (estimativa de  $\epsilon_B$ ),  $L = 50$ , médias calculadas com  $M = 10$  configurações.

$kT$ (eV)	$f_A$	$\sigma_A$	$f_B$	$\sigma_B$	$f_{AB}$	$\sigma_{AB}$
0.05	0.416	0.005	0.415	0.007	1.10	0.02
0.10	0.344	0.008	0.339	0.011	0.545	0.018
0.20	0.322	0.007	0.321	0.005	0.445	0.012
0.30	0.317	0.007	0.320	0.008	0.427	0.014
0.40	0.310	0.006	0.315	0.010	0.406	0.013
0.50	0.307	0.010	0.309	0.006	0.389	0.015
1.00	0.307	0.010	0.309	0.006	0.389	0.015
1.50	0.335	0.011	0.329	0.007	0.49	0.02
2.00	0.322	0.008	0.326	0.005	0.455	0.010

Comparando as valores correspondentes nas Tabelas Questões 4 e 5, Tabelas 4 e 6, vemos que  $f_A$ ,  $f_B$ , e  $f_{AB}$  são ligeiramente menores na simulação com reação. Isso é esperado uma vez há um mecanismo que retira pares de moléculas do sistema.

No gráfico 6 vemos que  $(f_{AB}/f_A)^{(a+r)}$  não tem o comportamento linear na escola mono-log apresentado por  $f_{AB}/f_A)^{(a)}$ , logo, o sistema não apresenta um estado de equilíbrio governado pela distribuição de Boltzmann.

A Tabela 7 apresenta médias **sucessivas** calculadas com o mesmo ajuste. Note que os valores das médias são iguais dentro das incertezas. O sistema está em equilíbrio, apesar que este não dado pela distribuição de Boltzmann.



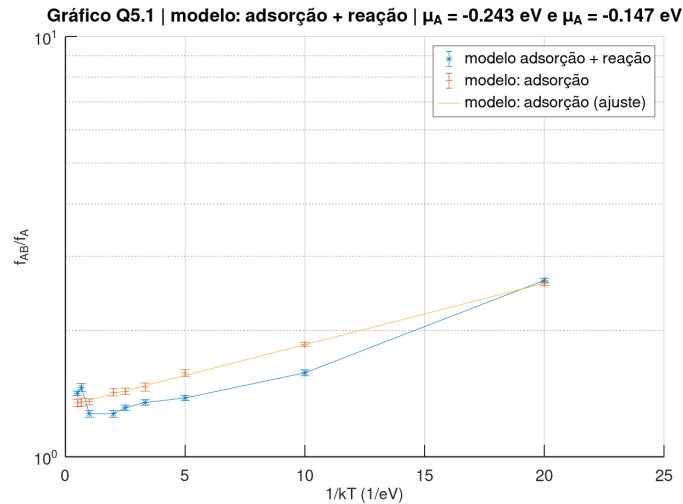


Figura 6:

Tabela 7: Ajustes: modelo = adsorção + reação;  $kT = 1,00$  eV,  $\mu_A = -0,243$  eV,  $\mu_B = -0,147$  eV,  $L = 50$ , médias **sucessivas** calculadas com  $M = 10$  configurações.

$f_A$	$\sigma_A$	$f_B$	$\sigma_B$	$f_{AB}$	$\sigma_{AB}$
0.309	0.011	0.304	0.011	0.376	0.010
0.308	0.011	0.302	0.007	0.374	0.016
0.316	0.008	0.306	0.009	0.389	0.011
0.306	0.009	0.309	0.004	0.376	0.009
0.307	0.009	0.311	0.009	0.382	0.011
0.307	0.009	0.311	0.009	0.382	0.011

## Respostas das questões propostas

Item (a) Resolvido graficamente acima.

Item (b) A reação introduz um processo irreversível no sistema: há processo que retira pares de moléculas no sistema mas não há um mecanismo de reposição de pares. Note que o sistema atinge um estado de equilíbrio, veja Tabela 7. Isso ocorre, pois processo de adsorção segue ocorrendo. As moléculas individuais do tipo  $A$  e  $B$  seguem sendo adorvidas pela superfície.

Item (c) É possível mostrar que, nas condições de simulação desta questão (rede diluída), a probabilidade de reação pode ser expressada em termos da razão  $f_{AB}^{(a+r)}/f_{AB}^{(a)}$  ou da razão  $g_{AB}^{(a+r)}/g_{AB}^{(a)}$  onde  $g_{AB} = f_{AB}/(f_A f_B)$ .