

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Sistemas fora do equilíbrio termodinâmico: Um estudo em diferentes abordagens

Carlos Eduardo Fiore dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Mário José de Oliveira

Tese de Doutorado
submetida ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de
doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Carmem Pimentel Cintra do Prado (IFUSP)

Prof. Dr. João Antonio Plascak (ICEX-UFMG)

Prof. Dr. José Fernando Fontanari (IFSC-USP)

Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck (IF-UFF)

Prof. Dr. Mário José de Oliveira (IFUSP)

São Paulo

2006

*À minha esposa Adriana, que eu amo muito,
e à tudo de maravilhoso que acontece
e sempre acontecerá nas nossas vidas.
Pelo amor e carinho que tem me
proporcionado ao longo destes anos.*

Aos meus pais, com muito carinho.

Agradecimentos

A DEUS, por tudo de bom que tem me proporcionado ao longo da minha vida.

Ao Mário, pela atenciosa orientação, pelo aprendizado ao longo destes anos e pelo respeito e confiança que sempre depositou em mim.

Ao Miguel A. Muñoz e a todos os amigos da Universidade de Granada, em especial ao Omar, Juan Antonio e Paco Ramos, pela receptiva hospedagem, agradabilíssima convivência e pelo aprendizado.

À Tânia Tomé e Vera Henriques, por contribuírem de uma maneira muito especial para a minha formação acadêmica.

A todos os colegas e funcionários deste Instituto que convivi ao longo destes anos, em especial aos amigos Fabiano, Evandro e mais recentemente ao Wellington, pelas dicas e sugestões sobre expansões em série, além da amizade. Agradeço também as secretárias do departamento de Física Geral, Dirce, Ivone, Márcia e Silvana (Sil).

À toda minha família, em especial, à minha esposa, aos meus pais, aos meus irmãos e ao meu sobrinho Cauã, por existirem e tornarem minha vida melhor.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo indispensável suporte financeiro e o respeito que tem com seus bolsistas.

Resumo

Nesta tese de doutorado apresentamos um estudo sobre o comportamento de diversos sistemas irreversíveis, caracterizados pela existência de estados absorventes, através de abordagens distintas. Utilizamos aproximações de campo médio dinâmico, simulações numéricas usuais, mudança de ensemble e expansão em série. Além disso, mostramos numa parte deste trabalho que a abordagem proposta para o estudo de sistemas irreversíveis no ensemble em que o número de partículas é constante também pode ser estendida para sistemas em equilíbrio termodinâmico, descrito pela distribuição de probabilidades de Gibbs. Finalmente mostramos problemas em aberto para trabalhos futuros.

Abstract

In this PHD thesis, we have presented a study about several nonequilibrium systems with absorbing states by means of different approaches, such as mean-field analysis, usual numerical simulations, analysis in another ensemble and perturbative series expansions. In a specific part of this thesis, we have shown that the approach proposed here for describing nonequilibrium systems in the constant particle number ensemble can also be used to characterize equilibrium systems, described by Gibbs probability distribution. Finally, we have shown open problems for future researchs.

Sumário

1	Introdução	5
2	Abordagens	11
2.1	Equação Mestra	11
2.1.1	Dois exemplos	13
2.2	Aproximação de campo médio dinâmico	16
2.3	Simulações Numéricas	19
2.3.1	Teoria de Escala para sistemas finitos	22
2.3.2	Simulações numéricas dependentes do tempo	23
2.4	Expansão em série	26
2.5	Formulação contínua para sistemas irreversíveis	32
3	Equivalência de ensembles para processos estocásticos	37
3.1	Ensemble em que a taxa é constante	39
3.2	Ensemble em que o número de partículas é constante	42
3.3	Equivalência entre os ensembles	44
3.4	Aplicações para sistemas fora do equilíbrio	46
3.4.1	Processos que aniquilam uma partícula	46
3.4.2	Processos que aniquilam <i>clusters</i> de partículas	61
3.5	Aplicação para sistemas em equilíbrio termodinâmico	73
3.5.1	O modelo de gás de rede	76
3.5.2	Simulações numéricas	79
3.5.3	O gás de rede de duas espécies	84

3.5.4	Simulações numéricas	90
4	Expansão em série	103
4.1	Expansão em série para o processo de contato	104
4.1.1	Expansão perturbativa subcrítica do tipo 1	108
4.1.2	Expansão perturbativa subcrítica do tipo 2	112
4.1.3	Aproximantes de Padé	116
4.2	Generalização para processos que criam por pares e trincas de partículas	119
4.2.1	Expansão perturbativa subcrítica do tipo 1	120
4.2.2	Simulações numéricas	128
4.2.3	Expansão perturbativa subcrítica do tipo 2 para o PCCP	128
5	Modelos “fermiônicos” versus modelos “bosônicos”	133
5.1	Análise dimensional	134
5.2	Formulação microscópica	136
5.2.1	Simulações numéricas	136
5.3	Formulação contínua	143
6	Conclusões e Perspectivas	145
A	Aproximações de campo médio para o processo de contato de criação por pares	149
B	Laços nas isothermas de potencial químico e um novo critério para identificar transições de primeira ordem	153
C	Dedução alternativa das fórmulas com respeito aos ensembles canônico e microcanônico para o gás de rede de duas espécies	159
	Referências Bibliográficas	163

Capítulo 1

Introdução

A aleatoriedade encontrada em diversos fenômenos da natureza é algo bastante comum no nosso cotidiano. Quem nunca reparou, por exemplo, quando duas folhas de uma árvore partindo praticamente de um mesmo ponto, atingem o solo em pontos distintos, mesmo com pouco vento? Na ausência completa de vento e de outras forças dissipativas, a folha cai com a mesma velocidade de um corpo pesado, cujo deslocamento é proporcional a $1/2gt^2$. Embora este exemplo seja bastante comum no nosso cotidiano, na grande maioria das vezes, não somos capazes de formular os fenômenos a partir de métodos de primeiros princípios, pois em geral, os detalhes sobre suas interações microscópicas são desconhecidos por nós.

Em geral, retemos os detalhes mais simples da dinâmica, enquanto todos os fatores, eventualmente fora de alcance desta descrição, são postos em termos de variáveis aleatórias associadas a uma determinada distribuição de probabilidades. Uma completa descrição de um processo estocástico ¹ é feita se conhecermos sua distribuição de probabilidades. Isso nos permite determinar a probabilidade de encontrar um determinado estado (ou configuração) do sistema num determinado instante de tempo t . Para sistemas em

¹Processo estocástico é o nome dado a todo sistema governado por regras de evolução probabilísticas, ou seja, que não são determinísticas.

equilíbrio termodinâmico, a probabilidade de uma configuração σ do sistema obedece a distribuição de probabilidades de Gibbs $P_{\text{eq}} \sim \exp[-\beta\mathcal{H}(\sigma)]$, onde a Hamiltoniana $\mathcal{H}(\sigma)$ descreve as interações microscópicas contidas no modelo. Embora sistemas em equilíbrio termodinâmico tenham sua distribuição de probabilidade conhecida, a maioria dos sistemas ainda não possuem uma solução exata. Isso acontece porque ao calcularmos o valor esperado de uma determinada função de estado precisamos somar sobre todas as configurações microscópicas do sistema e isso em geral não é possível para sistemas interagentes. Um exemplo típico que ilustra isto é o modelo de Ising bidimensional na presença de um campo magnético H , que embora seja um modelo bastante simples e que tenha sido estudado nos últimos anos através de diversas técnicas, ele ainda não possui uma solução exata.

Um dos segmentos mais importantes na mecânica estatística são as transições de fase e o comportamento crítico da matéria [1, 2]. Transições de fase ocorrem numa grande variedade de sistemas, dentre eles, fluidos simples, sistemas magnéticos, ferroelétricos, cristais líquidos e outros. Nas vizinhanças do ponto crítico, o valor que caracteriza a transição de fase de segunda ordem, divergências de determinadas propriedades termodinâmicas passam a acontecer. Verifica-se que muitas vezes sistemas aparentemente distintos apresentam os mesmos expoentes críticos. Isso decorre do fato de que os expoentes críticos não dependem dos detalhes das interações microscópicas de cada sistema, mas sim de ingredientes mais genéricos, como simetrias do parâmetro de ordem, dimensionalidade do sistema, alcance das interações, ausência de simetrias adicionais e etc. Isto nos permite categorizar as transições de fase contínuas em termos dos seus expoentes críticos, definindo assim as classes de universalidade.

Uma outra classe de transições de fase também largamente observadas na natureza são as transições de primeira ordem. Neste caso, duas ou mais fases coexistem na transição. Sua principal característica é o fato do parâmetro de ordem apresentar um salto abrupto ao passar de uma fase para outra.

As características das transições de fase e do comportamento crítico da matéria são observados não somente nos sistemas em equilíbrio termodinâmico, mas também em sistemas fora do equilíbrio termodinâmico [3, 4, 5]. Entretanto, diferentemente da mecânica estatística de equilíbrio, que está bem fundamentada em termos dos ensembles de Gibbs, neste caso ainda não há uma teoria fechada para os processos irreversíveis. Nos últimos anos diversas abordagens tem sido formuladas para melhor entendê-los [6]. Entre as diversas abordagens, citamos aquelas que descrevem os sistemas fora de equilíbrio através de processos estocásticos markovianos [6, 7]. Genericamente, as propriedades dinâmicas dos sistemas fora do equilíbrio termodinâmicos são especificadas por meio de sua equação mestra associada. Entretanto, como acontece para os sistemas em equilíbrio, são raros os casos em que podemos resolvê-la exatamente.

Uma classe importante de modelos fora do equilíbrio que pode ser estudada dentro da abordagem markoviana é aquela que descreve os sistemas irreversíveis com estados absorventes. Estados absorventes são configurações microscópicas no qual sua transição para outras configurações são proibidas, embora a transição de outros estados para ele possa ocorrer. Uma vez que tal estado é alcançado, o sistema não pode mais escapar dele. Como esta propriedade não acontece em sistemas em equilíbrio termodinâmico, sistemas com estados absorventes são intrinsecamente irreversíveis.

Os processos irreversíveis também podem ser categorizados em termos de classes de universalidade. Uma classe de universalidade bastante importante na mecânica estatística de não equilíbrio com estados absorventes é a classe da percolação direcionada [8]. Ela descreve os sistemas com um único estado absorvente como é o caso do processo de contato [9] e o autômato celular de Domany-Kinzel [10], modelos com mais de um estado absorvente [11] e processos com infinitos estados absorventes [12]. Dentre os sistemas com estados absorventes, provavelmente seu melhor representante seja o processo de contato (CP). Introduzido por Harris [9], o CP parece ser o modelo mais

simples que exibe um comportamento crítico não trivial, mesmo em uma dimensão. No processo de contato, partículas são criadas de forma catalítica e destruídas espontaneamente. Apesar de sua simplicidade, o processo de contato ainda não apresenta uma solução exata, mesmo em uma dimensão. Por esta razão, nos últimos anos ele tem sido estudado por diversas técnicas, como simulações numéricas [4], expansão em série [13], descrição contínua através de uma equação de Langevin [14, 15], grupo de renormalização [16] e outros.

Outro aspecto da mecânica estatística de não equilíbrio ainda em aberto é o fato de não estar tão bem fundamentada em termos da teoria de ensembles. De acordo com a mecânica estatística de Gibbs, é possível estudar sistemas em quaisquer ensembles, uma vez que no limite termodinâmico eles são todos equivalentes. A principal característica de um dado ensemble é que uma quantidade que é constante nele torna-se variável flutuante num outro ensemble. A quantidade fixa pode ser tanto uma grandeza extensiva quanto uma grandeza intensiva. Para processos fora do equilíbrio, este procedimento a priori não é tão bem estabelecido assim. Geralmente, os sistemas são estudados no ensemble em que a taxa de criação de partículas são mantidas constantes, denominado de ensemble ordinário. A possibilidade de se estudar sistemas irreversíveis num outro ensemble foi levantada pela primeira vez por Ziff e Brosilow [17] quando foi utilizado o ensemble em que a densidade de partículas é constante para o estudo de transições de primeira ordem num modelo irreversível de reação em superfície, o modelo ZGB, definido originalmente no ensemble em que a taxa de criação e aniquilação de partículas é constante. Tomé e de Oliveira [18] introduziram uma versão para o processo de contato no ensemble em que o número de partículas é constante (CCP), também chamado de ensemble conservativo. O CCP possui propriedades, que no limite termodinâmico são idênticas ao processo de contato ordinário, incluindo grandezas universais e não universais.

Nesta tese de doutorado apresentamos um estudo sobre sistemas irre-

versíveis descritos por uma equação mestra utilizando diferentes abordagens, dentre elas aproximações de campo médio, simulações numéricas, expansões em série perturbativa. Na primeira parte desta tese, mostramos que quaisquer processos de reação e difusão com interações de curto alcance [19] podem ser estudados num outro ensemble, em que o número de partículas é constante. Exemplificamos esta descrição para diversos processos irreversíveis com estados absorventes cujos resultados são conhecidos na literatura. Além disso, mostramos que essa formulação também pode ser utilizada para descrever sistemas em equilíbrio termodinâmico, descritos por probabilidades de Gibbs. Em seguida, desenvolvemos expansões em série perturbativa para uma classe de processos irreversíveis com estados absorventes que também foram estudados no capítulo anterior através de simulações numéricas. Mostramos que é possível obter estimativas muito precisas para o ponto crítico desses modelos. Na terceira parte deste trabalho, apresentamos um estudo para as versões “bosônica” e “fermiônica” de um sistema bastante simplificado, no qual as reações se restringem à um único sítio do sistema, sendo que nos demais sítios apenas a difusão entre as partículas ocorre. A motivação para este estudo vem do fato de descrições teóricas para esses modelos prevêm um conjunto de expoentes críticos diferentes para as versões bosônica e fermiônica. No capítulo 6 traçamos as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros. No apêndice A, apresentamos os cálculos de campo médio considerando correlações de três sítios para o modelo de criação por pares de partículas a fim de verificarmos qualitativamente que uma mudança na natureza da transição de fase ocorre para valores finitos de difusão. No apêndice B, apresentamos uma formulação teórica para justificar o critério do cruzamento entre as isothermas de potencial químico como sendo um bom critério para determinação da linha de coexistência entre as fases. No apêndice C, apresentamos uma dedução alternativa para a obtenção das quantidades intensivas com respeito aos ensembles canônico e microcanônico que foram mostradas inicialmente no capítulo 3 e finalmente no Apêndice D mostramos os artigos científicos

que foram publicados com base nos resultados apresentados nesta tese.

Capítulo 2

Abordagens

2.1 Equação Mestra

Considere uma variável estocástica x_t que assume valores inteiros e t seja o instante de tempo que assume valores também inteiros $0, 1, 2, \dots$. Um processo estocástico é dito markoviano quando o valor da variável estocástica num determinado instante de tempo só depende do seu valor no instante de tempo anterior. Seja $P_{\ell+1}(n_{\ell+1}|n_0, n_1, n_2, \dots, n_\ell)$ a probabilidade condicional de que a variável x_t assumo o valor $n_{\ell+1}$ no instante de tempo $t_{\ell+1}$ dado que ela tenha tomado o valor n_0 no instante t_0 , o valor n_1 no instante t_1 , o valor n_2 no instante t_2, \dots , o valor n_ℓ no instante t_ℓ . Num processo estocástico essa probabilidade é igual à probabilidade condicional $P_{\ell+1}(n_{\ell+1}|n_\ell)$ de que a variável x_t assumo o valor $n_{\ell+1}$ no instante de tempo $t_\ell + 1$ dado que ela tenha tomado o valor n_ℓ no instante t_ℓ . Pode-se mostrar [5], que num processo markoviano a probabilidade $P_{\ell+1}(n_{\ell+1})$ de que a variável x_t tome o valor $n \equiv n_{\ell+1}$ no instante $t_{\ell+1}$ ela é dada por

$$P_\ell(n) = \sum_m T(n, m) P_{\ell-1}(m), \quad (2.1)$$

onde $T(n, m) \equiv P_\ell(n_\ell | n_{\ell-1})$. Isto nos permite interpretar $T(n, m)$ como um elemento de uma matriz estocástica T , que deve possuir as propriedades

$$T(n, m) \geq 0, \quad (2.2)$$

pois $T(n, m)$ é uma probabilidade condicional e

$$\sum_n T(n, m) = 1, \quad (2.3)$$

pois a soma das probabilidades de transição de um estado m qualquer para qualquer estado possível n deve ser 1. Ou seja, os elementos da matriz T devem ser não negativos e a soma dos elementos de uma coluna qualquer deve ser 1. Vamos supor agora que as transições ocorram a cada intervalo de tempo τ e que a matriz estocástica seja dada por

$$T(n, m) = \tau W(n, m) \quad n \neq m, \quad (2.4)$$

e

$$T(n, n) = 1 - \tau \Omega(n). \quad (2.5)$$

A segunda equação pode ser justificada pelo fato de que num intervalo de tempo τ muito pequeno a probabilidade de permanecer no mesmo estado $m = n$ deve ser próxima de 1. Utilizando a propriedade (2.3) e as equações acima, temos que

$$\Omega(n) = \sum_{m(\neq n)} W(m, n). \quad (2.6)$$

Substituindo as equações (2.4) e (2.5) na equação (2.1), temos

$$P_\ell(n) = \tau \sum_{m(\neq n)} W(n, m) P_{\ell-1}(m) + P_{\ell-1}(n) - \tau \sum_{m(\neq n)} W(m, n) P_{\ell-1}(n). \quad (2.7)$$

Escrevendo o instante de tempo da seguinte forma $(\ell - 1)\tau = t$ de modo que a probabilidade $P_\ell(n)$ possa ser escrita como $P(n, t)$, temos que

$$\frac{P(n, t + \tau) - P(n, t)}{\tau} = \sum_{m(\neq n)} \{W(n, m)P(m, t) - W(m, n)P(n, t)\}. \quad (2.8)$$

Ao tomarmos o limite $\tau \rightarrow 0$, temos a seguinte equação

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = \sum_{m(\neq n)} \{W(n, m)P(m, t) - W(m, n)P(n, t)\}, \quad (2.9)$$

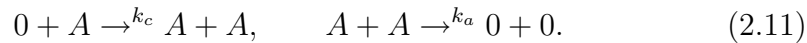
que chamada de equação mestra. A equação mestra descreve a evolução temporal da probabilidade do sistema estar num estado qualquer num determinado instante. O primeiro termo descreve todas às configurações m que dão origem as configurações n e daí o sinal positivo (“termo de ganho”), enquanto o segundo termo descreve as novas configurações m que serão originadas de n , daí o sinal negativo (“termo de perda ”). Podemos utilizar uma outra simbologia para as taxas de transição acima, que evidencia melhor o carácter de “ganho” e de “perda” de cada um dos termos da equação mestra e é dada por

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = \sum_{m(\neq n)} \{W_{m \rightarrow n}P(m, t) - W_{n \rightarrow m}P(n, t)\}, \quad (2.10)$$

2.1.1 Dois exemplos

Vamos considerar dois exemplos de sistemas para exemplificar a aplicabilidade da equação mestra.

Como primeiro exemplo, consideramos um processo zero-dimensional definido pelas reações químicas



onde k_c e k_a são as taxas de criação e aniquilação de partículas, respectivamente. Nesse exemplo há apenas um tipo de partícula, que chamamos de A. A evolução temporal da probabilidade é dada por

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = W_{n-1 \rightarrow n}P(n-1, t) - W_{n \rightarrow n+1}P(n, t) + W_{n+2 \rightarrow n}P(n+2, t) - W_{n \rightarrow n-2}P(n, t), \quad (2.12)$$

onde os estados n e m correspondem ao número de partículas do sistema. As taxas de criação e aniquilação devem ser proporcionais ao número de

partículas nele existente de modo que

$$W_{n-1 \rightarrow n} = k_c(n-1), \quad (2.13)$$

e

$$W_{n \rightarrow n-2} = k_a n(n-1), \quad (2.14)$$

respectivamente, implicando a seguinte equação mestra

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(n, t) = & k_c(n-1)P(n-1, t) + k_a(n+2)(n+1)P(n+2, t) + \\ & -(k_c n + k_a n(n-1))P(n, t), \end{aligned} \quad (2.15)$$

que é o ponto de partida de uma formulação contínua para a percolação direcionada [24, 25, 26].

O segundo exemplo consiste em escrever a equação mestra para o processo de contato [9]. O processo de contato usual, introduzido por Harris [9], é um modelo em que as partículas são criadas cataliticamente e aniquiladas espontaneamente. A cada sítio i da rede é atribuída uma variável de ocupação η_i que toma os valores $\eta_i = 0, 1$ quando o sítio estiver vazio ou ocupado por uma partícula, respectivamente e múltiplas ocupações são proibidas. Conforme deduzimos na seção anterior, a evolução temporal da probabilidade de ocorrência da configuração $\eta \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i, \dots, \eta_V)$ no instante de tempo t é governada pela equação mestra

$$\frac{d}{dt}P(\eta, t) = \sum_{\eta' (\neq \eta)} \{W_{\eta' \rightarrow \eta} P(\eta', t) - W_{\eta \rightarrow \eta'} P(\eta, t)\}, \quad (2.16)$$

onde V é o número total de sítios da rede. Consideraremos aqui o caso em que as transições ocorram apenas entre configurações que sejam diferentes apenas pelo estado de um único sítio. Escrevemos portanto

$$W_{\eta \rightarrow \eta'} = \sum_{i=1}^V \delta_{\eta_1, \eta'_1} \delta_{\eta_2, \eta'_2} \dots \delta_{\eta_i, 1-\eta'_i} \dots \delta_{\eta_V, \eta'_V} w_i(\eta), \quad (2.17)$$

onde $\delta_{\eta_i, \eta'_i} = 0, 1$ conforme η_i e η'_i sejam iguais ou diferentes, respectivamente e $w_i(\eta)$ é a taxa de transição do estado do i -ésimo sítio de η_i para $1 - \eta_i$.

Substituindo a expressão acima na equação (2.16) temos que

$$\frac{d}{dt}P(\eta, t) = \sum_{i=1}^V \{w_i(\eta^i)P(\eta^i, t) - w_i(\eta)P(\eta, t)\}, \quad (2.18)$$

onde $\eta^i \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, 1 - \eta_i, \dots, \eta_V)$.

Vamos considerar a evolução temporal da média $\langle f(\eta) \rangle$ de uma função $f(\eta)$ de estado definida por

$$\langle f(\eta) \rangle = \sum_{\eta} f(\eta)P(\eta, t). \quad (2.19)$$

Multiplicando ambos os lados da equação acima por $f(\eta)$ e somando sobre η temos que

$$\frac{d}{dt} \sum_{\eta} f(\eta)P(\eta, t) = \sum_{\eta} \sum_{i=1}^V f(\eta)w_i(\eta^i)P(\eta^i, t) - \sum_{\eta} \sum_{i=1}^V f(\eta)w_i(\eta)P(\eta, t), \quad (2.20)$$

que resulta na seguinte equação

$$\frac{d}{dt} \langle f(\eta) \rangle = \langle \{f(\eta^i) - f(\eta)\}w_i(\eta) \rangle, \quad (2.21)$$

onde fizemos a transformação $\eta \rightarrow \eta^i$ na primeira parcela depois da igualdade. Por simplicidade, vamos considerar o processo de contato unidimensional. A taxa de transição nesse caso é dada por

$$w_i(\eta) = \frac{1}{2}(1 - \eta_i)(\eta_{i+1} + \eta_{i-1}) + \alpha\eta_i. \quad (2.22)$$

A equação de evolução para $f(\eta) = \eta_i$ é obtida a partir da expressão (2.21) e é dada por

$$\frac{d}{dt} \langle \eta_i \rangle = \langle (1 - \eta_i)\eta_{i+1} \rangle - \alpha \langle \eta_i \rangle. \quad (2.23)$$

Podemos utilizar ainda uma outra formulação para a equação acima. A densidade de partículas ρ , dada pela média acima pode ser escrita da seguinte forma $\langle \eta_i \rangle = \sum_{\eta_i} \eta_i P(\eta_i) = P(1)$. Da mesma maneira temos que $\langle \eta_i \eta_{i+1} \rangle = \sum_{\eta_i} \sum_{\eta_{i+1}} \eta_i \eta_{i+1} P(\eta_i, \eta_{i+1}) = P(11)$. Temos então a seguinte expressão para a equação (2.23)

$$\frac{d}{dt}P(1) = P(01) - \alpha P(1). \quad (2.24)$$

Não são muitos os casos em que é possível resolvermos exatamente a equação mestra. O processo de contato é um exemplo disso. Por esta razão, a necessidade de utilizarmos diferentes abordagens como a aproximação de campo medio, simulações numéricas, expansões em série é uma maneira de contornarmos essa impossibilidade. Nas próximas seções ilustraremos o uso dessas técnicas.

2.2 Aproximação de campo médio dinâmico

Conforme já mencionamos anteriormente, a possibilidade de encontrarmos a solução exata de um determinado problema em física é muito pequena. Uma abordagem muito utilizada em física estatística e que em geral, fornece resultados qualitativos razoáveis são as aproximações de campo médio. Ela consiste em desacoplar todas (ou uma parte) das interações contidas no modelo em questão, de modo que possamos resolvê-lo exatamente. O truncamento das correlações pode alterar drasticamente a solução do problema, e por esta razão os resultados obtidos por meio desta técnica serão errados. Entretanto, verifica-se que muitas vezes ela fornece resultados que ao menos do ponto de vista qualitativo concordam com resultados proveniente de outras técnicas. O título “aproximações de campo médio dinâmico” refere-se ao fato de desacoplarmos as correlações contidas na equação mestra, que é uma equação de evolução temporal.

A título de ilustração, vamos exemplificar o uso desta técnica na equação (2.24). Note que o termo $P(01)$ descreve uma interação entre um sítio vazio e seu vizinho ocupado por uma partícula. Ao desacoplarmos este termo, escrevemos $P(\eta_i, \eta_j) = P(\eta_i)P(\eta_j)$, de modo que a equação (2.24) torna-se

$$\frac{d}{dt}P(1) = P(0)P(1) - \alpha P(1). \quad (2.25)$$

Quando o sistema alcançar o regime estacionário, $\frac{d}{dt}P(1) = 0$, implicando que $P(1)$ e $P(0)$ tenham valores bem definidos que dependerão das constantes α

de modo que as soluções para a equação (2.24) são

$$P(1) = 0, \quad (2.26)$$

correspondendo ao estado ausente de partículas (estado absorvente) e

$$P(0) = \alpha, \quad (2.27)$$

que corresponde à um estado em que partículas são criadas e aniquiladas, denominado de estado ativo. Dessa forma, a densidade de partículas $\rho \equiv \langle \eta_i \rangle$ no estado estacionário satisfaz a equação

$$\rho = 1 - \alpha. \quad (2.28)$$

A equação acima descreve uma transição de fase entre um estado ativo e absorvente em $\alpha_c = 1$, cujo expoente crítico associado β é dado por

$$\rho = (\alpha_c - \alpha)^\beta, \quad (2.29)$$

sendo $\beta = 1$. Resultados provenientes de simulações numéricas [4] e expansões em série perturbativa [13] mostram que uma transição de fases contínua entre um estado ativo e absorvente ocorre em $\alpha_c = 0.303228(2)$ cujo expoente crítico β é dado por $\beta = 0.27649\dots$, o que discorda com os valores obtidos aqui.

Melhores resultados podem ser obtidos se não aproximarmos a equação (2.24). Como a equação (2.24) é uma equação que possui duas variáveis ($P(01)$ e $P(1)$), precisamos de uma equação para a variável $P(01)$. Da mesma forma que escrevemos a equação mestra para $P(1)$, podemos escrever a equação de evolução temporal para a correlação de dois sítios ocupados por uma partícula $P(11)$ cuja equação em uma dimensão é dada por

$$\frac{d}{dt}P(11) = P(101) + P(01) - 2\alpha P(11), \quad (2.30)$$

A variável $P(01)$ é obtida simplesmente tomando $P(01) = P(1) - P(11)$. Note que a equação acima envolve correlação de três sítios. Se quisermos

escrever uma equação para $P(101)$, vamos obter uma equação que envolve correlações de 4 sítios e assim por diante. Dessa forma, temos sempre que truncar as equações de evolução numa ordem desejada. Uma aproximação que traz resultados melhores do que a aproximação de campo médio simples é a aproximação de campo médio de pares que consiste em escrever correlações de três sítios da seguinte forma

$$P(\eta_i, \eta_j, \eta_k) \rightarrow \frac{P(\eta_i, \eta_j)P(\eta_j, \eta_k)}{P(\eta_j)}. \quad (2.31)$$

Isso provém do fato que

$$P(\eta_i, \eta_j, \eta_k) = P(\eta_i, \eta_k/\eta_j)P(\eta_j). \quad (2.32)$$

Se desprezarmos correlação entre os sítios i e k , de forma que $P(\eta_i, \eta_k/\eta_j) \sim P(\eta_i/\eta_j)P(\eta_k/\eta_j)$, obtemos a equação (2.31). Assim, na aproximação de pares, a evolução temporal para $\phi \equiv P(11)$ a equação (2.30) é dada por

$$\frac{d}{dt}\phi = \frac{(\rho - \phi)^2}{(1 - \rho)} + (\rho - \phi) - 2\alpha\phi. \quad (2.33)$$

As soluções estacionárias para o sistema de equações acima são

$$\rho = \phi = 0, \quad (2.34)$$

correspondendo ao estado absorvente e

$$\rho = \frac{1 - 2\alpha}{1 - \alpha}, \quad (2.35)$$

correspondendo ao estado ativo. Em uma dimensão, temos o valor $\alpha_c = 1/2$ para o ponto crítico na aproximação de pares. Embora o valor de α_c obtido nesta ordem de aproximação esteja mais próximo do valor $\alpha_c = 0.303228(2)$, o expoente crítico β obtido nesta ordem de aproximação ainda é 1. Pode-se avançar mais no nível de aproximações, escrevendo por exemplo equações de evolução para a correlação de três ou quatro sítios. Embora o valor do ponto crítico se aproxime mais do valor acima, o expoente crítico continuará sendo 1. Existem procedimentos que determinam o ponto crítico e seu expoente

crítico através de aproximações de n sítios e realizam extrapolações para o caso em que $n \rightarrow \infty$, através do método da anomalia coerente [22, 23]. Esses trabalhos [22, 23] mostraram resultados não triviais para os modelos considerados.

2.3 Simulações Numéricas

Provavelmente a técnica mais utilizada atualmente na mecânica estatística sejam as simulações numéricas. Isso se deve ao fato de que além ser uma técnica consideravelmente simples, com o avanço dos computadores nos últimos anos, ela em geral fornece os melhores resultados numéricos. Além disso, para modelos com regras de interações mais complexas, a utilização de técnicas analíticas torna-se bastante difícil.

Para efeturarmos a simulação de um determinado sistema físico, temos que implementar suas regras de evolução por meio de um algoritmo. No caso de sistemas em equilíbrio termodinâmico, a dinâmica utilizada deve nos levar à distribuição de probabilidade de Gibbs. Pode-se mostrar [42], que isso acontece quando a probabilidade de transição entre duas configurações microscópicas do sistema satisfaz a condição de balanceamento (ou balanço) detalhado dada por

$$W_{m \rightarrow n} P(m) = W_{n \rightarrow m} P(n). \quad (2.36)$$

O que deve ser feito então é construir um algoritmo de forma que a taxa de transição entre duas configurações m e n quaisquer satisfaça a equação acima. Há diversas maneiras de se fazer isso. A maneira mais simples é o algoritmo de Metropolis [28, 29]. Dada uma configuração microscópica m , o algoritmo consiste em aceitar uma nova configuração n com probabilidade de transição dada por $\min\{1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{H})\}$, onde $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}(n) - \mathcal{H}(m)$, sendo $\mathcal{H}(m)$ a Hamiltoniana do sistema numa configuração m qualquer. Para mostrarmos que o algoritmo de Metropolis satisfaz a condição de balanceamento

detalhado, vamos escrever a equação (2.36) da seguinte forma

$$\frac{W_{m \rightarrow n}}{W_{n \rightarrow m}} = \frac{P(n)}{P(m)}. \quad (2.37)$$

Como $P(n) = \exp(-\beta\mathcal{H}(n))/Z$, o lado direito da equação acima é dado por

$$\frac{W_{m \rightarrow n}}{W_{n \rightarrow m}} = \exp(-\beta[\mathcal{H}(n) - \mathcal{H}(m)]). \quad (2.38)$$

Vamos supor que a energia total do sistema após a transição $m \rightarrow n$ aumenta. Isto implica que $W_{m \rightarrow n} = \exp(-\beta[\mathcal{H}(n) - \mathcal{H}(m)])$. Nesse caso, a energia total após a transição reversa $n \rightarrow m$ deve diminuir ou se manter inalterada. Portanto, da definição do algoritmo temos $W_{n \rightarrow m} = 1$. Substituindo $W_{m \rightarrow n}$ e $W_{n \rightarrow m}$ na equação (2.38) a condição do balanceamento detalhado é satisfeita. O mesmo pode ser demonstrado para o caso em que a energia total após a transição $m \rightarrow n$ diminui.

Há vários outros algoritmos que nos levam à distribuição de Gibbs, como o algoritmo de Kawasaki [55], algoritmos de *cluster* [58, 59, 60] e outros. Porém as propriedades estacionárias de equilíbrio devem ser iguais.

Geralmente estamos interessados em obter das simulações os valores esperados das grandezas apropriadas. Na mecânica estatística de equilíbrio, o valor esperado de uma grandeza $\langle O \rangle$ é dado por

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{\{n\}} O(n) e^{-\beta\mathcal{H}(n)}}{\sum_{\{n\}} e^{-\beta\mathcal{H}(n)}}. \quad (2.39)$$

O cálculo dos valores esperados nas simulações numéricas é geralmente realizado através da amostragem por importância. Como a probabilidade de cada configuração já está sendo levada em conta no processo de geração (por meio do algoritmo utilizado), a média acima torna-se simplesmente a média aritmética

$$\langle O \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m_i=n+1}^{M+n} O(m_i), \quad (2.40)$$

onde desprezamos as n primeiras configurações, pelo fato de estarem correlacionadas com a configuração inicial. É claro que, quanto maior for M , melhor será a estimativa de $\langle O \rangle$.

Para sistemas fora do equilíbrio, não há uma teoria de ensembles genérica, como acontece com a teoria de equilíbrio, de modo que é necessário especificarmos a dinâmica para que o modelo seja definido. Entretanto, é possível simularmos um determinado modelo a partir de suas regras de interação. Para calcularmos o valor esperado de uma determinada grandeza, podemos também utilizar a equação (2.40), que é nada mais do que a soma sobre o espaço de configurações do sistema considerado, cuja distribuição de probabilidades, embora desconhecida, é gerada por meio das regras de interação microscópicas do modelo.

Muitas vezes estamos interessados na determinação dos expoentes críticos estáticos, como o expoente β que descreve a dependência do parâmetro de ordem nas proximidades do ponto crítico α_c

$$\rho \sim (\alpha_c - \alpha)^\beta, \quad (2.41)$$

no regime supercrítico. Também podemos analisar a “susceptibilidade” χ associada à variância do parâmetro de ordem

$$\chi = L^d(\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2) \sim (\alpha_c - \alpha)^\gamma, \quad (2.42)$$

onde γ é seu expoente crítico associado. A grandeza χ é maneira de medirmos as flutuações existentes no sistema. Em equilíbrio ela se identifica com a derivada do parâmetro de ordem ρ com relação ao campo conjugado a ρ

Na emergência do ponto crítico, as divergências de determinadas grandezas estão associadas à divergência do comprimento de correlação ξ , que obedece o seguinte comportamento

$$\xi \sim (\alpha_c - \alpha)^{-\nu_\perp}, \quad (2.43)$$

onde ν_\perp é seu expoente crítico associado.

No caso de sistemas com estados absorventes, os três expoentes críticos mencionados acima não são independentes e satisfazem a relação de escala

$$2\beta + \gamma = d\nu_\perp, \quad (2.44)$$

onde d é a dimensão espacial do sistema. A existência de um estado estacionário ativo para valores pequenos de α ocorre somente no limite termodinâmico, pois no caso de sistemas finitos, o único estado estacionário é o estado absorvente. Entretanto, no caso de sistemas finitos, um estado ativo pode sobreviver durante um longo intervalo de tempo. Essas configurações são denominados estados quasi-estacionários [4]. O procedimento adotado para determinação do ponto crítico e seus expoentes consiste em estudar sistemas finitos e tomar extrapolações apropriadas para o limite termodinâmico. O tratamento adequado para isto é desenvolvido pela teoria de tamanho finito, também conhecida como teoria de escala para sistemas finitos [4].

2.3.1 Teoria de Escala para sistemas finitos

No caso de sistemas finitos, quando nos aproximamos do ponto crítico, o comprimento de correlação não diverge, mas se torna proporcional ao tamanho do sistema L . Esta consideração é o ponto de partida para a construção de uma teoria de escala para tamanhos finitos. Utilizando a equação (2.43) para um sistema finito, ou seja $\xi \sim L$, de modo que $\Delta \equiv \alpha_c - \alpha \sim L^{-1/\nu_\perp}$. Utilizando esta relação podemos expressar a dependência do parâmetro de ordem com o tamanho do sistema L no ponto crítico α_c por

$$\rho \sim L^{-\beta/\nu_\perp}. \quad (2.45)$$

Para construirmos uma relação entre o parâmetro de ordem, a distância ao ponto crítico Δ e o tamanho do sistema, vamos considerar o *ansatz* que consiste em considerar o comprimento de correlação reescalado $L/\xi \sim L\Delta^{\nu_\perp}$ ou equivalentemente a relação $\Delta L^{1/\nu_\perp}$. Temos então

$$\rho \sim L^{-\beta/\nu_\perp} f(\Delta L^{1/\nu_\perp}), \quad (2.46)$$

onde $f(x)$ é uma função homogênea que apresenta o comportamento dado por $f(x) \sim x^\beta$ quando $x \rightarrow \infty$, de modo a recuperar a equação (2.41) no

limite termodinâmico. Note que quando $\alpha = \alpha_c$, recuperamos a equação (2.45), evidenciando que o *ansatz* descrito aqui é razoável.

No regime supercrítico, $\alpha < \alpha_c$, o parâmetro de ordem apresenta um valor estacionário não nulo para $L \gg \xi$, enquanto no regime subcrítico o parâmetro de ordem deve se anular exponencialmente. Assim, este método pode ser utilizado para determinarmos o ponto crítico, uma vez que no ponto crítico um gráfico log-log de ρ versus L apresenta um comportamento linear, enquanto que para $\alpha \neq \alpha_c$, esperamos desvios em relação à reta.

Um *ansatz* análogo pode ser construído para a “susceptibilidade” através das equações abaixo

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu_\perp} g(\Delta L^{1/\nu_\perp}), \quad (2.47)$$

e

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu_\perp}, \quad (2.48)$$

onde $g(x) \sim x^{-\gamma}$ quando $x \rightarrow \infty$.

2.3.2 Simulações numéricas dependentes do tempo

Para sistemas com estados absorventes, uma ferramenta bastante útil para determinação do ponto crítico são as simulações dependentes do tempo. Introduzidos por Grassberger e de La Torre [30], este método consiste em estudar a evolução temporal de determinadas grandezas, como a probabilidade de sobrevivência P_s , isto é, a probabilidade de que o sistema não tenha entrado no estado absorvente no instante de tempo t , o número total de partículas N , e a quantidade $R^2(t)$, que mede o espalhamento de partículas do sistema em relação à uma *semente* inicial localizada na origem.

Para entendermos os expoentes críticos que governam cada uma das grandezas acima, recorreremos à análise fenomenológica de Grassberger e La Torre [30]. Uma determinada função que dependa da posição \vec{x} , do tempo t e da distância ao ponto crítico Δ deve depender somente dessas grandezas através das quantidades reescaladas \vec{x}/t^z e $\Delta t^{1/\nu_\parallel}$. Para a densidade de partículas,

espera-se a seguinte função de escala

$$\rho(\vec{x}, t) \sim t^{\eta-dz/2} H(\vec{x}/t^z, \Delta t^{1/\nu_{\parallel}}), \quad (2.49)$$

enquanto a probabilidade de sobrevivência é esperada apresentar o seguinte comportamento

$$P_s \sim t^{-\delta} \phi(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}), \quad (2.50)$$

onde δ e η são expoentes críticos dinâmicos e H e ϕ são funções de escala universais. No estado estacionário ativo, espera-se que esta quantidade escale com um determinado expoente β'

$$P_s(\infty) \sim \Delta^{\beta'}. \quad (2.51)$$

Comparando a expressão acima com aquela proveniente da equação (2.50), cuja função univocal $\phi(x) \sim x^{\delta\nu_{\parallel}}$, temos que $\beta' = \delta\nu_{\parallel}$.

Outra grandeza que podemos estudar é o decaimento temporal da densidade do sistema, partindo de uma rede totalmente preenchida por partículas¹. Neste caso, a densidade de partículas deve obedecer à seguinte relação

$$\rho(t) = t^{-\theta} \Phi(\Delta t^{1/\nu_{\parallel}}), \quad (2.52)$$

onde θ é o seu expoente crítico associado e Φ é uma função universal dada por $\Phi(x) = x^{\theta\nu_{\parallel}}$. No estado ativo num instante de tempo suficientemente grande, $t \rightarrow \infty$, a densidade do sistema apresenta um valor estacionário dado por $\rho(\infty) \sim \Delta^{\theta\nu_{\parallel}}$.

Comparando a expressão acima com a equação (2.41), temos que $\theta = \beta/\nu_{\parallel}$.

Embora os expoentes β e β' coincidam para o processo de contato, para outros sistemas eles podem não coincidir. Um exemplo que ilustra isso é para alguns sistemas com infinitos estados absorventes.

¹Para processos com infinitos estados absorventes e um parâmetro não difusivo conservado, esta configuração inicial não é adequada. Deve-se utilizar outra configuração inicial, por exemplo, uma distribuição aleatória de partículas sobre a rede.

O número total de partículas $N(t)$ e a grandeza $R^2(t)$ são definidas da seguinte forma

$$N(t) = \int d^d \vec{x} \rho(\vec{x}, t), \quad (2.53)$$

e

$$R^2(t) = \frac{1}{N(t)} = \int d^d \vec{x} \vec{x}^2 \rho(\vec{x}, t). \quad (2.54)$$

Substituindo a equação (2.49) nas integrais acima e usando a mudança de variável apropriada $\vec{u} = \vec{x}t^{-z}$, o comportamento das grandezas dinâmicas no ponto crítico é dado por

$$N_a(t) \sim t^\eta, \quad (2.55)$$

e

$$R^2(t) \sim t^z. \quad (2.56)$$

Os expoentes críticos acima não são totalmente independentes entre si e obedecem a relação de hiperescala:

$$2(\delta + \theta) + 2\eta = dz. \quad (2.57)$$

Para o cálculo computacional destas grandezas adota-se o seguinte procedimento. Escolhemos uma rede de tamanho suficientemente grande de modo que as partículas não alcancem as bordas (isso simula um sistema infinito). Colocamos uma partícula no centro da rede e efetuamos a simulação a partir do “instante de tempo” $t = 0$ até um tempo máximo t_{max} . Este procedimento deve ser repetido n vezes, pois eventualmente o sistema pode atingir o estado absorvente mesmo para valores do parâmetro de controle que caracterize uma fase ativa. Dessa forma, calculamos essas grandezas a partir das equações abaixo

$$N_a(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n N_i(t), \quad (2.58)$$

onde $N_i(t)$ é o número total médio de partículas do sistema a cada instante de tempo t e

$$R^2(t) = \frac{1}{n_{sur}} \sum_{i=1}^{n_{sur}} R_i^2(t), \quad (2.59)$$

onde $R_i^2(t) = \sum_{i=1}^L n_i (x_i - x_o)^2$ é a distância entre as partículas localizadas nos sítios i e a origem do sistema. A somatória é efetuada apenas sobre as n_{sur} corridas que não alcançaram o estado absorvente no instante de tempo t .

Finalizando, vale a pena ressaltar que os comprimentos de correlação espacial ξ_{\perp} e temporal ξ_{\parallel} estão relacionados com os expoentes críticos ν_{\perp} e ν_{\parallel} através das expressões

$$\xi_{\perp} \sim \Delta^{-\nu_{\perp}}, \quad (2.60)$$

e

$$\xi_{\parallel} \sim \Delta^{-\nu_{\parallel}}. \quad (2.61)$$

2.4 Expansão em série

A técnica da expansão em série tem uma grande tradição na mecânica estatística de equilíbrio [31]. Nos últimos anos, ela também tem sido estendida o estudo de sistemas fora do equilíbrio [32]. No caso de sistemas descritos por uma hamiltoniana, o procedimento em geral feito para a realização das expansões em série consiste em expandir a função de partição do sistema. No caso dos sistemas com estados absorventes, o ponto de partida é sua equação mestra associada. Existem diferentes tipos de expansões em série, dentre elas a expansão em série temporal e a expansão em série perturbativa e analogamente ao caso de equilíbrio onde pode-se fazer expansões de altas e baixas temperaturas, o problema dos sistemas fora do equilíbrio contempla as expansões subcríticas e supercríticas. A seguir, mostraremos o desenvolvimento das expressões que nos permitem obter o vetor probabilidade estacionário perturbativamente a partir do vetor probabilidade inicial P_0 .

Uma vez que somente os valores de m diferentes de n contribuem para a equação mestra (2.9), podemos definir o elemento de matriz $W(n, n)$ de

acordo com a nossa conveniência. Ele será definido de tal forma que

$$\sum_m W(m, n) = 0, \quad (2.62)$$

implicando que

$$W(n, n) = - \sum_{m(\neq n)} W(m, n). \quad (2.63)$$

A equação (2.62) estabelece que a soma dos elementos de qualquer coluna é nula. Note que agora todos os elementos da matriz quadrada W estão definidos. A matriz W , denominada matriz de evolução, possui as seguintes propriedades:

- Os elementos da diagonal principal devem ser sempre negativos ou nulos;
- qualquer elemento fora da diagonal é igual ou maior a zero, ou seja, $W(n, m) \geq 0$ se $n \neq m$;
- a soma dos elementos de uma coluna é nula.

Substituindo a relação acima na equação (2.9), temos que

$$\frac{d}{dt} P(n, t) = \sum_m W(n, m) P(m, t). \quad (2.64)$$

Dessa forma, vemos que as taxas de transição de uma configuração m para uma configuração n podem ser interpretadas como o elemento de uma matriz de evolução W quadrada, sendo $P(n, t)$ o n -ésimo elemento de uma matriz coluna P (ou um vetor).

Dado o operador de evolução W , desejamos calcular seu vetor estacionário P que é a solução da equação mestra (2.64) dada por

$$WP = 0. \quad (2.65)$$

Para tratarmos o problema perturbativamente, decompomos a taxa W em duas partes. Uma primeira parte não interagente, denominada W_0 , tem seu

conjunto de autovalores e autovetores completamente determinados, e a outra parte V , que descreve a interação do sistema será tratada perturbativamente [5]. Temos então, a seguinte decomposição do operador W

$$W = W_0 + \lambda V. \quad (2.66)$$

Como W_0 pode ser resolvida exatamente, seu conjunto de autovetores à direita $\{|\phi_n\rangle\}$ e à esquerda $\{\langle\bar{\phi}_n|\}$ com autovalor Λ_n são completamente determinados e satisfazem às equações

$$W_0|\phi_n\rangle = \Lambda_n|\phi_n\rangle, \quad (2.67)$$

e

$$\langle\bar{\phi}_n|W_0 = \langle\bar{\phi}_n|\Lambda_n. \quad (2.68)$$

Além disso, temos as seguintes propriedades

$$\langle\bar{\phi}_n|\phi_\ell\rangle = \delta_{n\ell} \quad \text{e} \quad \sum_n |\phi_n\rangle\langle\bar{\phi}_n| = I, \quad (2.69)$$

sendo I é a matriz identidade.

Admitindo que P pode ser desenvolvido em série de potências de λ , ou seja,

$$P = P_0 + \lambda P_1 + \lambda^2 P_2 + \lambda^3 P_3 + \dots, \quad (2.70)$$

e substituindo a decomposição acima na condição estacionária tendo em vista a equação (2.66), temos que

$$(W_0 + \lambda V)(P_0 + \lambda P_1 + \lambda^2 P_2 + \lambda^3 P_3 + \dots) = 0. \quad (2.71)$$

Como os coeficientes das diversas potências de λ devem se anular, podemos concluir que

$$W_0 P_\ell = -V P_{\ell-1}, \quad \ell \geq 1. \quad (2.72)$$

É importante notar que o autovetor à direita $|\phi_0\rangle$ é o vetor estacionário P_0 do operador W_0 . Uma vez que a condição estacionária para o operador não perturbado W_0 estabelece que $W_0 P_0 = 0$ e da equação de autovalores,

temos que $W_0|\phi_0\rangle = 0$, a afirmação acima fica demonstrada. Já o autovetor à esquerda $\langle\bar{\phi}_0|$ identifica-se com o vetor referência Ω , cujos elementos são todos iguais a um, isto é $\Omega(n) \equiv 1$. Para verificarmos, vamos tomar o elemento de matriz $(\Omega W_0)_n$, obtido pelo produto matricial do vetor referência Ω por uma coluna n da matriz W_0 , dado por

$$(\Omega W_0)_n = \sum_m \Omega(m)W_0(m, n) = 0, \quad (2.73)$$

e portanto $\Omega W_0 = 0$. A relação (2.72) estabelece que a soma dos elementos de uma linha da matriz W_0 é zero. Isso é satisfeito se todos os elementos de Ω forem iguais à 1. Assim, Ω é autovetor à esquerda de W_0 com autovalor 0.

Multiplicando ambos os membros da equação (2.70) por Ω e levando em conta que $\Omega P_0 = \langle\bar{\phi}_0|\phi_0\rangle = 1$, obtemos mais uma propriedade que será usada posteriormente

$$\Omega P_\ell = 0 \quad \ell \neq 0, \quad (2.74)$$

e também usamos $\Omega P = 1$, pois $\Omega P(t) = \sum_n \Omega(n)P(n, t) = \sum_n P(n, t) = 1$.

Definimos a matriz R dada por

$$R = \sum_{n(\neq 0)} |\phi_n\rangle \frac{1}{\Lambda_n} \langle\bar{\phi}_n|. \quad (2.75)$$

Ela possui a seguinte propriedade

$$RW_0 = W_0R = I - |\phi_0\rangle \langle\bar{\phi}_0| = I - P_0\Omega, \quad (2.76)$$

onde a parcela associada ao estado estacionário ($n = 0$) é excluído.

Multiplicando ambos os membros de (2.72) por R e utilizando a propriedade acima temos finalmente

$$P_\ell = -RV P_{\ell-1}, \quad (2.77)$$

onde também utilizamos a propriedade (2.74). Note que a equação acima nos permite obter o vetor P_ℓ a partir do seu anterior $P_{\ell-1}$, de forma, que se

aplicarmos isto recorrentemente, podemos obter P a partir de P_0 por meio da relação

$$P = P_0 + \sum_{\ell=1}^{\infty} (-\lambda RV)^{\ell} P_0. \quad (2.78)$$

É claro que se obtivermos a expansão completa do vetor probabilidade, o problema está completamente resolvido. Entretanto, em geral só conseguimos determinar um número finito de termos para a série. A equação acima será o ponto de partida para desenvolvermos as expansões em série subcríticas nesta tese. A denominação subcrítica vêm do fato de estarmos tratando o operador W_0 exatamente, onde o estado absorvente é alcançado no limite de tempos infinitos.

Um outro tipo de expansão perturbativa são as expansões em série supercríticas [13]. Elas consistem em tratar perturbativamente o termo W_0 e portanto não podem ser obtidas da equação (2.77). Como o operador V gera vetores que nunca alcançam o estado absorvente, para pequenos valores de α estamos sempre na fase ativa, justificando dessa forma, a denominação supercrítica.

Para descrevê-las, é necessário primeiramente considerarmos a transformada de Laplace $|\tilde{\Psi}(s)\rangle$ do vetor estado $|\Psi(t)\rangle$ dada por

$$|\tilde{\Psi}(s)\rangle = \int_0^{\infty} e^{-st} |\Psi(t)\rangle dt = \int_0^{\infty} e^{-(sI-W)t} |\Psi(0)\rangle dt. \quad (2.79)$$

Integrando a equação acima, temos que

$$|\tilde{\Psi}(s)\rangle = (sI - W)^{-1} |\Psi(0)\rangle. \quad (2.80)$$

O que desejamos determinar sempre é a expansão para o vetor probabilidade dependente do tempo $|\Psi(t)\rangle$ quando $t \rightarrow \infty$. Para isso, considere a expressão

$$s|\tilde{\Psi}(s)\rangle = \int_0^{\infty} s e^{-st} |\Psi(t)\rangle dt. \quad (2.81)$$

Efetuarmos a integração acima por partes, temos que

$$s|\tilde{\Psi}(s)\rangle = -|\Psi(t)\rangle e^{-st} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle e^{-st} dt,$$

$$= |\Psi(0)\rangle + \int_0^\infty \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle e^{-st} dt. \quad (2.82)$$

Tomando o limite $s \rightarrow 0$, temos que a integração acima é dada por

$$\lim_{s \rightarrow 0} s |\tilde{\Psi}(s)\rangle = |\Psi(0)\rangle + \int_0^\infty \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle dt = |\Psi(\infty)\rangle. \quad (2.83)$$

Portanto, o vetor probabilidade dependente do tempo no instante $t = \infty$ é obtido tomando o limite $s \rightarrow 0$ na equação (2.80). A expansão supercrítica é gerada quando escrevemos

Escrevendo a equação (2.80) em termos de V e W_0 , temos

$$|\tilde{\Psi}(s)\rangle = \frac{1}{T - \alpha W_0} |\Psi(0)\rangle, \quad (2.84)$$

onde $T \equiv s - V$ e $|\Psi(0)\rangle$ denota o vetor $|\Psi(t)\rangle$ no instante $t = 0$. Assumindo que o vetor $|\tilde{\Psi}(s)\rangle$ possa ser expandido em séries de potência de α , temos que,

$$|\tilde{\Psi}(s)\rangle = |\tilde{\Psi}_0\rangle + \alpha |\tilde{\Psi}_1\rangle + \alpha^2 |\tilde{\Psi}_2\rangle + \dots, \quad (2.85)$$

e comparando com cada termo proveniente da expansão da equação (2.84), temos

$$|\tilde{\Psi}_0\rangle = (s - V)^{-1} |\Psi(0)\rangle, \quad (2.86)$$

e

$$|\tilde{\Psi}_\ell\rangle = (s - V)^{-1} W_0 |\tilde{\Psi}_{\ell-1}\rangle, \quad (2.87)$$

onde $|\Psi(0)\rangle = |\bullet\rangle$ é a configuração inicial com uma única partícula para o processo de contato. Calculando a expressão (2.87) recursivamente e em seguida tomando o limite $s \rightarrow 0$, obtemos cada um dos termos da série supercrítica.

Em analogia às expansões supercríticas acima, expansões subcríticas podem ser geradas a partir da transformada de Laplace do vetor estado. Neste caso, o operador T é dado por $T \equiv s - W_0$ e expandimos o operador interagente V perturbativamente em potências de λ [13]. Nessas condições, o termo de ordem zero e um termo de ordem ℓ da expansão da transformada

de Laplace do vetor estado $|\Psi(t)\rangle$ em série de potências de λ são dados por

$$|\tilde{\Psi}_0\rangle = (s - W_0)^{-1}|\Psi(0)\rangle, \quad (2.88)$$

e

$$|\tilde{\Psi}_\ell\rangle = (s - W_0)^{-1}V|\tilde{\Psi}_{\ell-1}\rangle, \quad (2.89)$$

Mostraremos mais adiante, que um tipo de expansão subcrítica desenvolvida nesta tese apresenta uma relação direta com a transformada de Laplace do vetor estado.

2.5 Formulação contínua para sistemas irreversíveis

Conforme mencionamos anteriormente, é muito difícil formular modelos que descrevam os fenômenos a partir de métodos de primeiros princípios, pois em geral, os detalhes das dinâmicas microscópicas são desconhecidos. Entretanto, da mesma maneira que acontece na mecânica estatística de equilíbrio, observa-se que diversos sistemas irreversíveis apresentam um mesmo conjunto de expoentes críticos. Isso nos permite supor que as classes de universalidades possam ser estabelecidas através de formulações mais gerais, que contenham apenas os ingredientes essenciais para fornecer um determinado comportamento crítico. Neste espírito, as regras de interação microscópicas mais relevantes de um determinado modelo são repassadas por um conjunto de equações diferenciais parciais estocásticas que descrevem o comportamento de um conjunto de densidades do sistema. Além disso, equações diferenciais estocásticas têm sido propostas como candidatas à formulação em teoria de campos de diversos problemas em Física. Em alguns casos, essas equações podem ser obtidas de maneira rigorosa. Em outros casos, no entanto, os termos são propostos fenomenologicamente, por exemplo, com base nas operações de simetria do problema.

Embora esta abordagem não tenha sido usada ao longo desta tese, a Título de ilustração vamos mostrar a dedução da equação diferencial estocástica que corresponde à descrição contínua do processo de contato [33, 24].

Introduzindo a função geratriz dada por

$$G(s, t) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n P(n, t), \quad (2.90)$$

de modo que a equação mestra (2.15) seja escrita como

$$\frac{\partial G(s, t)}{\partial t} = k_a(1 - s^2) \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2} + k_c(s^2 - s) \frac{\partial^2 G(s, t)}{\partial s^2}. \quad (2.91)$$

Expandindo a probabilidade $P(n, t)$ em termos de funções de Poisson [7], temos que

$$P(n, t) = \int d\alpha \frac{\alpha^n \exp(-\alpha)}{n!} f(\alpha, t), \quad (2.92)$$

onde $f(\alpha, t)$ é uma função qualquer, de modo que a equação (2.91) torna-se

$$\begin{aligned} \int d\alpha \exp[\alpha(s - 1)] \partial_t f(\alpha, t) &= -k_a \int d\alpha \alpha^2 f(\alpha, t) [\partial_\alpha^2 + 2\partial_\alpha] \exp[\alpha(s - 1)] + \\ &+ k_c \int d\alpha \alpha f(\alpha, t) [\partial_\alpha^2 + \partial_\alpha] \exp[\alpha(s - 1)], \end{aligned} \quad (2.93)$$

onde é fácil mostrar que $G(s, t) = \int d\alpha f(\alpha, t) \exp[\alpha(s - 1)]$ e $\partial_\alpha^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2}$ é a expressão para a derivada parcial que foi modificada, por simplicidade. Integrando a equação acima por partes e assumindo que os termos de fronteira não contribuem para a integral, temos a seguinte igualdade

$$\partial_t f(\alpha, t) = k_a [2\partial_\alpha - \partial_\alpha^2] (\alpha^2 f(\alpha, t)) + k_c [\partial_\alpha^2 - \partial_\alpha] (\alpha f(\alpha, t)), \quad (2.94)$$

que é uma equação de Fokker-Planck, cuja equação de Langevin associada [34] é dada por

$$\partial_t \alpha(t) = (k_c \alpha - 2k_a \alpha^2) + \sqrt{2}(k_c \alpha - k_a \alpha^2)^{1/2} \eta(t), \quad (2.95)$$

interpretada na definição de Itô ². Se a equação acima, fosse interpretada na definição de Stratonovich, teríamos a seguinte equação

$$\partial_t \alpha(t) = (k_c \alpha - 2k_a \alpha^2 + 1/4) + \sqrt{2}(k_c \alpha - k_a \alpha^2)^{1/2} \eta(t). \quad (2.96)$$

Entretanto agora, a solução $\alpha = 0$ não é mais absorvente e isto não corresponde à situação física dos problemas pertencentes à classe da percolação direcionada. Note que o fator que multiplica o ruído $\eta(t)$ é positivo no intervalo $\alpha \in]0, k_c/k_a[$ e se anula nos limites do intervalo. Verifica-se [24], entretanto, que a transformação de Poisson é bem definida somente no intervalo $[0, k_c/k_a]$. Além disso, pode-se mostrar através do grupo de renormalização que o termo proporcional a k_a do coeficiente do termo de ruído $\eta(t)$ é irrelevante, de modo que a equação acima pode ser escrita da seguinte forma

$$\partial_t \rho(t) = a\rho(t) - b\rho(t)^2 + \sqrt{\rho} \eta(t). \quad (2.97)$$

Quando acrescentamos a difusão à equação acima, cujo termo é proporcional à $D\nabla^2 \rho(x, t)$, obtemos finalmente a equação

$$\partial_t \rho(x, t) = a\rho(x, t) - b\rho(x, t)^2 + D\nabla^2 \rho(x, t) + c\sqrt{\rho(x, t)} \eta(x, t), \quad (2.98)$$

onde $a \equiv k_c$, $b \equiv 2k_a$, $c \equiv \sqrt{2}k_c$. A equação acima é a equação de Langevin para a teoria de campos de Regge (RFT), que descreve a classe de universalidade da percolação direcionada. O termo $\eta(x, t)$ é um ruído branco gaussiano

²Para ilustrarmos cada uma das definições, considere a equação de Langevin $\frac{dx}{dt} = q(x, t) + g(x, t)\xi(t)$, onde $\xi(t)$ é o termo de ruído. A solução da equação acima e de outras equações diferenciais estocásticas sujeitas à um ruído multiplicativo podem apresentar ambiguidades matemáticas, resultando em funções que não são contínuas no tempo. Este problema pode ser contornado utilizando uma definição conveniente do ruído. As principais interpretações são a de Itô e Stratonovich. Definindo um ruído branco como um processo markoviano, gaussiano cuja média e correlação são dadas por $\langle \xi_w(t) \rangle = 0$ e $\langle \xi_w(t_1)\xi_w(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$ e podem ser consideradas como a derivada de um processo de Wiener através da expressão $\xi_w(t) = \frac{dW(t)}{dt}$. Considere agora a integral $\int_t^{t+h} ds g(x(s))\xi_w$. Na definição de Itô, no limite $h \rightarrow 0$ ela é dada por $g(x(t))[W(t+h) - W(t)]$, enquanto na de Stratonovich ela é dada por $\frac{g(x(t))+g(x(t+h))}{2}[W(t+h) - W(t)]$.

que obedece à relação

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle \sim \delta(x - x') \delta(t - t'). \quad (2.99)$$

O ruído desempenha um papel central no estudo da equação acima, uma vez que, na sua ausência, esta equivale à uma equação de campo médio, cujo comportamento crítico é trivial ($\beta = 1$). Além disso, como o termo de ruído é proporcional à raiz quadrada da densidade, a solução $\rho = 0$ é absorvente, pois tanto a parte determinística quanto a parte estocástica da equação acima são nulas e o sistema “fica preso” nesta solução.

Outras classes de problemas em Física podem ser também descritas por meio de formulações contínuas [35]. Por exemplo, sistemas que apresentam transições de fase do tipo Ising são descritos pela equação

$$\partial_t \rho(x, t) = -a\rho(x, t) - b\rho(x, t)^3 + D\nabla^2 \rho(x, t) + c\eta(x, t), \quad (2.100)$$

onde o termo cúbico impõe a simetria “up-down”. Outra equação diferencial estocástica que tem sido muito estudada em Física é equação de Langevin de ruído multiplicativo (*multiplicative noise*) dada por

$$\partial_t \rho(x, t) = -a\rho(x, t) - b\rho(x, t)^2 + D\nabla^2 \rho(x, t) + c\rho(x, t)\eta(x, t). \quad (2.101)$$

Ela descreve o comportamento de vários sistemas físicos, dentre eles polímeros direcionados num meio aleatório, transições de fase em sistemas de crescimento em interfaces (*deppining transitions*), fenômenos de molhamento de superfícies (*wetting phase transitions*) e outros. Estes sistemas não pertencem à classe de universalidade da percolação direcionada e são relacionados com a classe de universalidade KPZ [36].

Há ainda outras equações de Langevin, como aquelas que descrevem o comportamento de modelos para pilhas de areia, que possuem infinitos estados absorventes. Neste caso, temos duas equações diferenciais estocásticas acopladas.

Capítulo 3

Equivalência de ensembles para processos estocásticos

De acordo com a mecânica estatística de equilíbrio, ou mecânica estatística de Gibbs, podemos utilizar ensembles distintos para determinar as propriedades termodinâmicas de um sistema em equilíbrio, pois eles são completamente equivalentes no limite termodinâmico. Por exemplo, se considerarmos o ensemble canônico (ou ensemble T, V, N), em que a temperatura, volume e número total de partículas são constantes, podemos passar para o ensemble grande-canônico (ou ensemble T, V, μ), onde a temperatura, volume e potencial químico são mantidos constantes.

Por outro lado, para sistemas fora do equilíbrio, não existe um procedimento análogo. A possibilidade de estudar sistemas irreversíveis num outro ensemble foi levantada pela primeira vez por Ziff e Brosilow [17], quando foi utilizado o ensemble em que a densidade é constante para o estudo de transições de primeira ordem de um modelo irreversível de reação em superfície [11], batizado de modelo ZGB, em homenagem aos seus criadores Ziff, Gulari e Barshad. Esse modelo é definido originalmente no ensemble em que a taxa é constante. Tomé e de Oliveira, introduziram o processo de contato [9] no ensemble em que o número de partículas é constante [18],

denominado de *processo de contato conservativo* (CCP). No CCP, partículas isoladas saltam para sítios vazios vizinhos de pelo menos uma partícula, denominados de sítios ativos. Essa dinâmica de salto compreende os dois mecanismos de interação que caracterizam a dinâmica do processo de contato, que é a criação catalítica de partículas e a aniquilação de partículas isoladas. O CCP possui “propriedades termodinâmicas” que são idênticas àquelas obtidas para o processo de contato usual, incluindo grandezas universais, como expoentes críticos, e grandezas não universais como o parâmetro crítico. Hilhorst e F. van Wijland [37] demonstraram que o CCP e o processo de contato usual são equivalentes no limite termodinâmico e de Oliveira [38] demonstrou que uma classe de processos estocásticos definida nos ensembles ordinário e conservativo são equivalentes no limite termodinâmico. Finalmente, Fiore e de Oliveira [19] estenderam esta prova para qualquer processo estocástico de criação-aniquilação de partículas.

A proposta deste capítulo é mostrar que os processos fora do equilíbrio também podem ser estudados num outro ensemble, aquele em que o número de partículas é constante. Faremos uma demonstração da equivalência entre os ensembles para um processo estocástico qualquer. Mostraremos ao longo deste capítulo algumas vantagens do ensemble em que o número de partículas é constante, por exemplo, a ausência de um estado absorvente para o processo de contato. Outra vantagem em relação ao ensemble ordinário ocorre quando se deseja estudar transições de primeira ordem. Uma vez que transições de um estado absorvente para qualquer configuração são proibidas, não podemos utilizar aqui ferramentas utilizadas na mecânica estatística de equilíbrio, por exemplo, o método de histerese. Por outro lado, no ensemble em que o número de partículas é constante, podemos determinar a linha de coexistência de fases. Como exemplos desta abordagem, consideraremos alguns processos estocásticos com estados absorventes que foram bastante estudados na literatura. Os métodos propostos nesta tese para caracterização de transições

de primeira ordem em sistemas com estados absorventes estão descritos num trabalho feito por mim [20].

Por fim, mostraremos que essa abordagem também pode ser utilizada para quando se deseja calcular quantidades intensivas para sistemas em equilíbrio termodinâmico, descrito pela distribuição de probabilidades de Gibbs [38]. Consideraremos dois ensembles que conservam o número total de partículas: o ensemble canônico e microcanônico. Como exemplo de modelos que serão estudados, destacamos o modelo de gás de rede [40, 41] e o modelo de gás de rede de duas espécies com buracos. O presente estudo está reportado num artigo feito por mim, em colaboração com Vera B. Henriques, do Instituto de Física da USP [21]. Além de um estudo no ensemble canônico, apresentaremos um verdadeiro algoritmo microcanônico, no qual a energia total e o número total de partículas são estritamente conservados. Ressaltamos que, embora nos últimos anos diversos trabalhos [42] têm propostos algoritmos microcanônicos, nenhum destes conservam a energia total e o número total de partículas.

3.1 Ensemble em que a taxa é constante

Seja η_i a variável de ocupação de um sítio i de uma rede d -dimensional, que toma os valores $\eta_i = 0, 1$ quando o sítio i estiver vazio ou ocupado por uma partícula respectivamente. A probabilidade de uma dada configuração $\eta \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i, \dots, \eta_V)$ do sistema é governada pela equação mestra

$$\frac{d}{dt}P(\eta, t) = \sum_{i=1}^V \{w_i(\eta^i)P(\eta^i, t) - w_i(\eta)P(\eta, t)\}, \quad (3.1)$$

onde $\eta^i \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, 1 - \eta_i, \dots, \eta_V)$ e V é o número total de sítios do sistema. Vamos considerar processos estocásticos compostos de dois subprocessos: aniquilação de um *cluster* de ℓ partículas com taxa de transição $w_i^a(\eta) = k_a \omega_i^a(\eta)$ e criação catalítica de uma partícula ($0 \rightarrow 1$) com taxa de transição $w_i^c(\eta) = k_c \omega_i^c(\eta)$. A taxa de transição $w_i^c(\eta)$ é a probabilidade

por unidade de tempo de que uma partícula seja criada no sítio i , enquanto que a taxa de transição $w_i^a(\eta)$ é a probabilidade por unidade de tempo de que um *cluster* de ℓ partículas seja aniquilado. Dessa forma, a taxa total de transição $w_i(\eta)$ é dada por

$$w_i(\eta) = k_c \omega_i^c(\eta) + k_a \omega_i^a(\eta), \quad (3.2)$$

onde $\omega_i^c(\eta)$ e $\omega_i^a(\eta)$ são quantidades que variam de modelo para modelo e dependem da configuração local de partículas (por exemplo, para processos que criam e aniquilam uma partícula, $\omega_i^c(\eta) = 1 - \eta_i$ e $\omega_i^a(\eta) = \eta_i$), enquanto as quantidades k_c e k_a são taxas de criação e aniquilação e nos fornecem o peso de cada subprocesso acima, de forma que a equação mestra acima é dada por

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(\eta, t) = & k_c \sum_i \{ \omega_i^c(\eta^i) P(\eta^i, t) - \omega_i^c(\eta) P(\eta, t) \} \\ & + k_a \sum_i \{ \omega_i^a(\eta^i) P(\eta^i, t) - \omega_i^a(\eta) P(\eta, t) \}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

É importante mencionarmos que os processos de criação e aniquilação são mutuamente excludentes, ou seja, se um sítio estiver ocupado ($\eta_i = 1$), somente o processo de aniquilação poderá ocorrer, enquanto que se o sítio estiver vazio ($\eta_i = 0$), somente ocorre criação de partículas.

É conveniente escrevermos a equação mestra em termos de funções de correlação. Seja uma função de estado qualquer $f_A(\eta)$ definida por

$$f_A(\eta) = \prod_{i \in A} \eta_i, \quad (3.4)$$

onde o produto denota os sítios pertencentes ao aglomerado A. Substituindo a expressão acima na equação mestra (3.3), e lembrando que a média de uma função qualquer é definida por $\langle f(\eta) \rangle = \sum_{\eta} f(\eta) P(\eta, t)$, temos que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle f_A(\eta) \rangle = & k_c \sum_{i \in A} \langle \{ f_A(\eta^i) - f_A(\eta) \} \omega_i^c(\eta) \rangle \\ & + k_a \sum_{i \in A} \langle \{ f_A(\eta^{i,\ell}) - f_A(\eta) \} \omega_{i,\ell}^a(\eta) \rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde a soma acima se estende sobre os sítios pertencentes ao aglomerado A e, para tornar mais clara a demonstração, estamos substituindo a nomenclatura $\omega_i^a(\eta)$ por $\omega_{i,\ell}^a(\eta)$ para enfatizar que ℓ partículas são aniquiladas.

Como os subprocessos de criação e aniquilação são mutuamente exclusivos, podemos utilizar a relação trivial $\eta_i(1 - \eta_i) = 0$ para mostrar que

$$f_A(\eta)\omega_i^c(\eta) = 0, \quad \text{se } i \in A, \quad (3.6)$$

e

$$f_A(\eta^{i,\ell})\omega_{i,\ell}^a(\eta) = 0, \quad (3.7)$$

para qualquer sítio i pertencente ao aglomerado A . Dessa forma

$$\frac{d}{dt}\langle f_A(\eta) \rangle = k_c \sum_{i \in A} \langle f_A(\eta^i)\omega_i^c(\eta) \rangle - k_a \sum_{i,\ell \in A} \langle f_A(\eta)\omega_{i,\ell}^a(\eta) \rangle. \quad (3.8)$$

Como caso particular, consideramos a função de estado densidade de partículas $f_A(\eta) = \eta_i$. Nesse caso, a equação (3.5) torna-se

$$\frac{d}{dt}\langle \eta_i \rangle = k_c \langle \omega_i^c(\eta) \rangle - \ell k_a \langle \omega_{i,\ell}^a(\eta) \rangle, \quad (3.9)$$

sendo que no estado estacionário temos

$$k_c \langle \omega_i^c(\eta) \rangle = \ell k_a \langle \omega_{i,\ell}^a(\eta) \rangle. \quad (3.10)$$

Para o caso de sistemas que aniquilam pares de partículas, $\ell = 2$, a equação (3.8) satisfaz a relação

$$\frac{d}{dt}\langle f_A(\eta) \rangle = k_c \sum_{i \in A} \langle f_A(\eta^i)\omega_i^c(\eta) \rangle - k_a \sum_{i,i+1 \in A} \langle f_A(\eta)\omega_{i,i+1}^a(\eta) \rangle, \quad (3.11)$$

onde $\omega_{i,i+1}^a(\eta) \equiv \omega_{i,\ell}^a(\eta)$ e no regime estacionário:

$$k_c \langle \omega_i^c(\eta) \rangle = 2k_a \langle \omega_{i,i+1}^a(\eta) \rangle. \quad (3.12)$$

3.2 Ensemble em que o número de partículas é constante

A dinâmica que caracteriza o ensemble em que o número de partículas é constante é um processo de ℓ saltos em que um *cluster* de ℓ partículas salta para ℓ sítios vazios.

Dessa forma, o ensemble em que o número de partículas é constante é uma dinâmica de 2ℓ sítios governada pela seguinte equação mestra

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(\eta, t) &= \frac{1}{V^{2\ell-1}} \sum_i \sum_j \dots \sum_{2\ell} \{w_{i,2\ell}(\eta^{i,2\ell})P(\eta^{i,2\ell}, t) + \\ &- w_{i,2\ell}(\eta)P(\eta, t)\}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

onde $\eta^{i,2\ell}$ denota o vetor $\eta^{i,2\ell} = (\eta_1, \dots, 1 - \eta_i, \dots, 1 - \eta_j, \dots, 1 - \eta_{i+2\ell-1}, \dots, \eta_V)$. A taxa de transição $w_{i,2\ell}(\eta)$ é dada por:

$$w_{i,2\ell}(\eta) = \omega_{i,2\ell}^a(\eta)\omega_j^c(\eta)\omega_k^c(\eta)\dots\omega_m^c(\eta), \quad (3.14)$$

onde aparecem ℓ termos do tipo $\omega_i^c(\eta)$. Daqui por diante, para efetuarmos a demonstração de que esta dinâmica equivale, no limite termodinâmico, à dinâmica descrita na seção anterior, consideraremos o caso específico de um *cluster* de $\ell = 2$ partículas, embora a demonstração possa ser estendida para todos os valores de ℓ .

Uma descrição equivalente em termos de função de correlação também pode ser feita aqui. Neste caso, a evolução temporal da função de correlação $\langle f_A(\eta) \rangle$ é dada por

$$\frac{d}{dt}\langle f_A(\eta) \rangle_c = \frac{1}{V^2} \sum_{i,i+1,j,k} \langle \{f_A(\eta^{i,i+1,j,k}) - f_A(\eta)\} w_{i,i+1,j,k}(\eta) \rangle_c, \quad (3.15)$$

onde a notação $\langle \dots \rangle_c$ corresponde ao valor esperado com relação ao ensemble em que o número de partículas é constante. Notando que

$$f_A(\eta^{i,j}) = f_A(\eta^i) \quad \text{se } j \notin A, \quad (3.16)$$

e

$$f_A(\eta^i) = f_A(\eta) \quad \text{se } i \notin A, \quad (3.17)$$

podemos separar a equação (3.15) nos seguintes termos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle f_A(\eta) \rangle_c &= \frac{1}{V^2} \sum_{j \in A} \sum_{k \in A} \sum_{i, i+1 \in A} \langle (f_A(\eta^{i, i+1, j, k}) - f_A(\eta)) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\ &+ \frac{1}{V^2} \sum_{j \in A} \sum_{k \in A} \sum_{i, i+1 \notin A} \langle (f_A(\eta^{j, k}) - f_A(\eta)) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\ &+ \frac{1}{V^2} \sum_{j \in A} \sum_{k \notin A} \sum_{i, i+1 \in A} \langle (f_A(\eta^{j, i, i+1}) - f_A(\eta)) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\ &+ \frac{1}{V^2} \sum_{j \notin A} \sum_{k \in A} \sum_{i, i+1 \in A} \langle (f_A(\eta^{k, i, i+1}) - f_A(\eta)) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\ &+ \frac{1}{V^2} \sum_{j \in A} \sum_{k \notin A} \sum_{i, i+1 \notin A} \langle (f_A(\eta^j) - f_A(\eta)) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\ &+ \frac{1}{V^2} \sum_{j \notin A} \sum_{k \in A} \sum_{i, i+1 \notin A} \langle (f_A(\eta^k) - f_A(\eta)) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\ &+ \frac{1}{V^2} \sum_{j \notin A} \sum_{k \notin A} \sum_{i, i+1 \in A} \langle (f_A(\eta^{i, i+1}) - f_A(\eta)) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c. \end{aligned} \quad (3.18)$$

A situação em que o sítio i pertence ao aglomerado A , mas seu vizinho $i+1$ não pertence e vice-versa está inserida na última somatória acima. De posse da relação trivial $\eta_i(1 - \eta_i) = 0$, temos que

$$f_A(\eta^{i, i+1}) \omega_{i, i+1}^a(\eta) = 0, \quad (3.19)$$

e

$$f_A(\eta) \omega_j^c(\eta) = 0 \quad \text{se } j \in A, \quad (3.20)$$

$$f_A(\eta) \omega_k^c(\eta) = 0 \quad \text{se } k \in A. \quad (3.21)$$

Isto nos permite simplificar a equação acima da seguinte forma

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle f_A(\eta) \rangle_c &= \frac{1}{V^2} \sum_{j \in A} \sum_{k \in A} \sum_{i, i+1 \notin A} \langle f_A(\eta^{j, k}) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\ &+ \frac{2}{V^2} \sum_{j \notin A} \sum_{k \in A} \sum_{i, i+1 \notin A} \langle f_A(\eta^k) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\ &- \frac{1}{V^2} \sum_{j \notin A} \sum_{k \notin A} \sum_{i, i+1 \in A} \langle f_A(\eta) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \omega_{i, i+1}^a(\eta) \rangle_c. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Introduzindo as somatórias sobre os sítios não pertencentes ao aglomerado A dentro das médias de temos que

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle f_A(\eta)\rangle_c &= \frac{1}{V} \sum_{j \in A} \sum_{k \in A} \langle f_A(\eta^{j,k}) \omega_j^c(\eta) \omega_k^c(\eta) \sum_{i, i+1 \notin A} \frac{\omega_{i,i+1}^a(\eta)}{V} \rangle_c + \\
&+ 2 \sum_{k \in A} \langle f_A(\eta^k) \omega_k^c(\eta) \sum_{j \notin A} \frac{\omega_j^c(\eta)}{V} \sum_{i, i+1 \notin A} \frac{\omega_{i,i+1}^a(\eta)}{V} \rangle_c + \\
&- \sum_{i, i+1 \in A} \langle f_A(\eta) \omega_{i,i+1}^a(\eta) \sum_{j \notin A} \frac{\omega_j^c(\eta)}{V} \sum_{k \notin A} \frac{\omega_k^c(\eta)}{V} \rangle_c.
\end{aligned} \tag{3.23}$$

3.3 Equivalência entre os ensembles

Como o número de sítios pertencentes ao aglomerado A é finito, no limite termodinâmico, $V \rightarrow \infty$, as somatórias sobre os sítios não pertencentes ao aglomerado A tendem aos seguintes valores esperados

$$\sum_{i, i+1 \notin A} \frac{\omega_{i,i+1}^a(\eta)}{V} \rightarrow \langle \omega_{i,i+1}^a(\eta) \rangle_c \tag{3.24}$$

e

$$\sum_{j \notin A} \frac{\omega_j^c(\eta)}{V} \rightarrow \langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c. \tag{3.25}$$

Desta forma, a equação (3.23) é dada por

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle f_A(\eta)\rangle_c &= 2 \sum_{k \in A} \langle f_A(\eta^k) \omega_k^c(\eta) \rangle_c \langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c \langle \omega_{i,i+1}^a(\eta) \rangle_c + \\
&- \sum_{i, i+1 \in A} \langle f_A(\eta) \omega_{i,i+1}^a(\eta) \rangle_c \langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c \langle \omega_k^c(\eta) \rangle_c,
\end{aligned} \tag{3.26}$$

pois a primeira parcela depois da igualdade se anula no limite termodinâmico. Comparando a equação acima com a equação (3.11), temos que os ensembles são equivalentes se k_c e k_a são iguais a $2\langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c \langle \omega_{i,i+1}^a(\eta) \rangle_c$ e $\langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c \langle \omega_k^c(\eta) \rangle_c$, respectivamente, de forma que a razão k_a/k_c é dada por

$$\frac{k_a}{k_c} = \frac{\langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c}{2\langle \omega_{i,i+1}^a(\eta) \rangle_c}, \tag{3.27}$$

para qualquer processo que aniquila pares de partículas. Generalizando para um processo qualquer que aniquila um *cluster* de ℓ partículas, temos

$$\frac{k_a}{k_c} = \frac{\langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c}{\ell \langle \omega_{i,\dots,i\ell-1}^a(\eta) \rangle_c}. \quad (3.28)$$

Essas fórmulas nos permitem obter a taxa com relação ao ensemble em que o número de partículas é constante.

Outra maneira de demonstrarmos que os ensembles “ordinário” e “conservativo” são equivalentes no limite termodinâmico consiste em mostrar que cada termo da taxa de reação (3.2) apresenta um correspondente no ensemble em que o número de partículas é constante. Considere novamente o processo de salto de um par de partículas localizadas nos sítios i e $i+1$ para os sítios ativos j e k quaisquer. O processo de salto ocorre com probabilidade $\omega_{i,i+1,j,k}(\eta) = \omega_{i,i+1}^a(\eta)\omega_j^c(\eta)\omega_k^c(\eta)/V^2$. Calculando a probabilidade marginal $\sum_{j,k} \omega_{i,j,k}(\eta)$, na qual o par de partículas deixa seus respectivos sítios, as somatórias $\sum_j \omega_j^c(\eta)/L$ e $\sum_k \omega_k^c(\eta)/L$ se aproximam no limite termodinâmico, das médias $\langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c$ e $\langle \omega_k^c(\eta) \rangle_c$, respectivamente. Portanto, temos que

$$\sum_{j,k} \omega_{i,j,k}(\eta) = \langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c \langle \omega_k^c(\eta) \rangle_c \omega_i^a(\eta). \quad (3.29)$$

Da mesma forma, calculando a probabilidade marginal de que uma das partículas salta para o sítio j , temos que $\langle \omega_i^a(\eta) \rangle_c \langle \omega_k^c(\eta) \rangle_c \omega_j^c(\eta)$. Considerando o mesmo raciocínio para o sítio k temos $\langle \omega_i^a(\eta) \rangle_c \langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c \omega_k^c(\eta)$. Comparando as expressões acima com a equação (3.2), vemos que k_c e k_a são proporcionais a $2\langle \omega_i^a(\eta) \rangle_c \langle \omega_k^c(\eta) \rangle_c$ e $\langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c \langle \omega_k^c(\eta) \rangle_c$, respectivamente, e portanto a razão k_a/k_c é idêntica à equação (3.27) e fica demonstrada a equivalência entre os ensembles para $\ell = 2$. Sem perda de generalidade, podemos considerar um ℓ qualquer e obter a equação (3.5).

Apresentamos aqui duas maneiras distintas, porém equivalentes, de que os ensembles “ordinário” e “conservativo” são equivalentes no limite termodinâmico. Além do processo de salto, podemos acrescentar à dinâmica do sistema um processo difusivo. A difusão acontece quando um sítio vazio e

sítio ocupado por uma partícula cambear suas variáveis de ocupação. Conforme veremos adiante, o efeito da difusão na dinâmica do sistema pode trazer grandes mudanças no comportamento crítico. Entretanto, no que diz respeito à equivalência entre os ensembles, não precisamos acrescentar a etapa difusiva nas demonstrações acima, uma vez que a difusão já conserva o número total de partículas nos dois ensembles. Nas próximas seções mostraremos resultados para diversos sistemas irreversíveis considerando o ensemble em que o número de partículas é constante.

3.4 Aplicações para sistemas fora do equilíbrio

3.4.1 Processos que aniquilam uma partícula

No caso de sistemas que aniquilam uma única partícula ou seja para $\ell = 1$, a equação (3.28) torna-se

$$\frac{k_a}{k_c} = \frac{\langle \omega_j^c(\eta) \rangle_c}{\langle \omega_i^a(\eta) \rangle_c}. \quad (3.30)$$

Essa fórmula já tinha sido obtida anteriormente por Hilhorst e van Wijland [37], para o processo de contato e foi posteriormente estendida por de Oliveira [38] para outros processos estocásticos que aniquilam uma única partícula. Consideraremos aqui, três processos que aniquilam uma partícula: O processo de contato usual [9, 18, 39, 20], o processo de criação por pares e trincas de partículas [20, 43].

O processo de contato usual

O processo de contato usual, introduzido por Harris [9], é um modelo em que as partículas são criadas cataliticamente e aniquiladas espontaneamente. Este parece ser o modelo mais simples em que se observa um comportamento crítico não trivial, mesmo em uma dimensão, em contraste com os sistemas em equilíbrio termodinâmico. Nessa seção, mostraremos os resultados provenientes de sua simulação no ensemble em que o número de partículas é

constante [18, 39, 20].

O processo de contato usual é definido pelas taxas de criação e aniquilação de partículas

$$\omega_i^c(\eta) = (1 - \eta_i) \frac{1}{z} \sum_{\delta} \eta_{i+\delta}, \quad (3.31)$$

e

$$\omega_i^a(\eta) = \eta_i. \quad (3.32)$$

onde a somatória acima se dá sobre os z vizinhos de uma rede d -dimensional. Consideraremos apenas o caso unidimensional nesta tese, que implica em $z = 2$. A quantidade $\alpha = k_a/k_c$ é calculada a partir da equação (3.30). Note que a taxa $\omega_i^c(\eta)$ descrita pela equação (3.31) será diferente de zero somente se o sítio i for vazio e tiver pelo menos um vizinho ocupado por uma partícula. Por esta razão, é conveniente denominarmos sítios vazios rodeados de partículas por sítios ativos, uma vez que as partículas só poderão ser criadas neles. Assim, a dinâmica do processo de contato conservativo (CCP) é definida da seguinte maneira: Um sítio vazio do sistema é escolhido aleatoriamente. Se esse sítio for ativo, uma partícula qualquer do sistema deixa seu lugar e salta para esse sítio. Note que nenhuma partícula foi criada ou destruída. Uma vantagem imediata de utilizarmos o ensemble em que o número de partículas é constante é a ausência de estado absorvente neste caso. A conservação de partículas nos permite realizar as simulações numéricas sem o risco de cairmos no estado absorvente, embora as versões ordinária e conservativa sejam equivalentes no limite termodinâmico, conforme deduzimos na seção anterior.

Podemos verificar numericamente que os resultados provenientes de ambos os ensembles concordam muito bem. Para tal, realizamos simulações numa rede unidimensional de $L = 10^4$ sítios e para um valor fixo da taxa de aniquilação α utilizado na simulação do processo de contato usual, obtivemos a densidade de partículas média $\bar{\rho}$. Em seguida, este valor foi utilizado na simulações do ensemble em que o número de partículas é constante e obtivemos o parâmetro médio $\bar{\alpha}$. Na tabela 3.1, mostramos a comparação entre os

Tabela 3.1: Resultados da simulação do processo de contato conservativo (primeira e segunda coluna) e ordinário em uma dimensão (terceira e quarta colunas) numa rede de tamanho $L = 10000$ na ausência de difusão. Tabela extraída da referência [18].

ρ	$\tilde{\alpha}$	α	$\tilde{\rho}$
0.88774	0.1000(1)	0.1	0.8874(1)
0.8170	0.1501(1)	0.15	0.8170(1)
0.7289	0.2002(2)	0.20	0.7289(2)
0.6033	0.2503(2)	0.25	0.6033(8)
0.477	0.2804(2)	0.28	0.477(2)
0.406	0.2905(3)	0.29	0.406(3)

ensembles.

Os resultados estão em excelente concordância, as pequenas diferenças se devem ao fato da rede simulada ter tamanho finito.

No ensemble ordinário, o regime estacionário subcrítico é caracterizado por uma ausência completa de partículas (estado absorvente). Dessa forma, configurações com densidade não nula de partículas no regime subcrítico são estados quasi-estacionários do sistema. Já aqui, estas configurações são estados estacionários no regime subcrítico, uma vez que a densidade de partículas é constante. Embora isto pareça uma ambiguidade, vale a pena ressaltar que a densidade do sistema em ambos os casos é nula, caracterizando o regime subcrítico.

Para determinarmos o parâmetro crítico α_c , simulamos o CCP no regime subcrítico. Para simularmos o regime subcrítico, consideramos um sistema suficientemente grande em que as partículas não alcancem as bordas da rede, simulando desta forma, um sistema infinito. Na figura abaixo, mostramos os resultados da simulação do CCP para determinados valores do número total de partículas n . Podemos verificar que o parâmetro α apresenta a seguinte

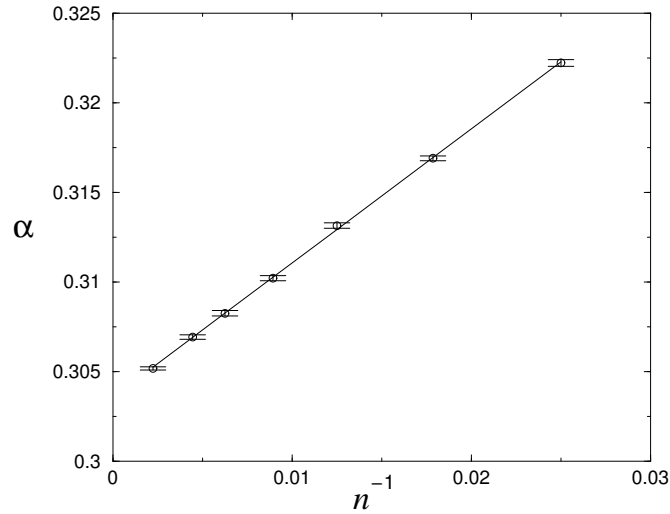


Figura 3.1: Parâmetro α em função do inverso do número total de partículas n para o CCP na ausência de difusão

dependência em n

$$\alpha - \alpha_c \sim \frac{1}{n}, \quad (3.33)$$

de forma que no limite termodinâmico $n \rightarrow \infty$, a taxa de aniquilação α tende ao seu valor crítico $\alpha \rightarrow \alpha_c$. Dessa forma, temos um critério de determinação do ponto crítico que consiste na extrapolação linear de α versus n^{-1} . Para o processo de contato conservativo obteve-se [18] $\alpha_c = 0.30323(4)$, que está em excelente concordância com o valor $\alpha_c = 0.303228(2)$ [13], obtidos pela técnica da expansão em série perturbativa.

Uma característica importante do processo de contato é a emergência de *clusters* fractais na criticalidade [45]. De acordo com Broker e Grassberger [46], a dimensão fractal está relacionada com os expoentes dinâmicos mencionados no capítulo anterior, que descrevem o comportamento da probabilidade de sobrevivência δ , do número total de partículas η e do expoente z através da relação $d_F = 2(\eta + \delta)/z$. O CCP simulado no regime subcrítico claramente exibe um comportamento fractal quando estamos próximos da criticalidade,

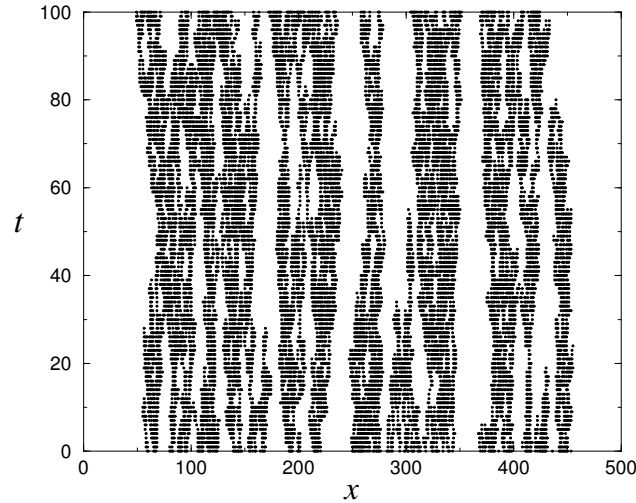


Figura 3.2: Evolução temporal do CCP com $n = 150$ partículas na ausência de difusão. O eixo x foi reescalado convenientemente. Figura extraída da referência [18].

como mostra a figura 3.2:¹ Conforme mencionado anteriormente, podemos acrescentar uma etapa difusiva à dinâmica do sistema ao permitir que dois sítios vizinhos, um sítio estando vazio e o outro ocupado troquem suas variáveis de ocupação. Neste caso, a difusão e o processo de salto são escolhidos com probabilidade D e $1 - D$, respectivamente. Aumentando-se o valor da probabilidade de difusão esperamos valores mais altos de α_c , uma vez que ao dispersar partículas o termo $\langle \omega_i^c(\eta) \rangle_c$ da equação (3.30) aumenta. Utilizando a equação (3.33) para diferentes valores de D , levantamos o diagrama de fase do CCP, conforme mostrado na figura 3.3.

No inset da figura, mostramos que a difusão e α_c estão relacionados pela equação

$$(1 - D) \sim (1 - \alpha_c)^\phi, \quad (3.34)$$

¹A criticalidade é alcançada somente no limite termodinâmico quando $n \rightarrow \infty$. Entretanto, mesmo para n finito verifica-se que os *clusters* de partículas apresentam aspecto fractal.

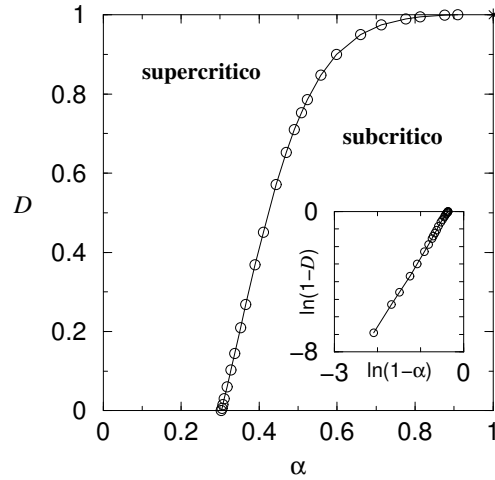


Figura 3.3: Diagrama de fase no espaço D versus α para o CCP. O símbolo estrela corresponde ao valor $\alpha_c = 1$, obtido no limite $D = 1$. O inset corresponde ao gráfico Log-log da equação (3.34). A transição de fase entre os regimes supercrítico e subcrítico é sempre contínua.

onde $\phi = 4$, de acordo com os nossos dados. Nossos resultados mostram que a transição de fase permanece contínua para todos os valores de D , em concordância com os resultados provenientes de expansão em série [47]. No limite de difusão suficientemente alta $D \rightarrow 1$, temos $\alpha_c \rightarrow 1$, em concordância com a equação de campo médio de um sítio,

$$\alpha = 1 - \rho. \quad (3.35)$$

No entanto, a aproximação de campo médio de um sítio não estabelece nenhuma relação entre α_c e D . Para obtermos uma relação entre α_c e D , a partir desta abordagem é necessário avançarmos no nível de aproximação, passando para a aproximação de campo médio em nível de dois sítios. Neste nível de aproximação é possível determinarmos uma relação entre o valor de α_c e D , dada abaixo

$$D = \frac{2\alpha_c - 1}{4\alpha_c - 2\alpha_c^2 - 1}. \quad (3.36)$$

Novamente no limite de difusão suficientemente alta, $D \rightarrow 1$, a equação acima

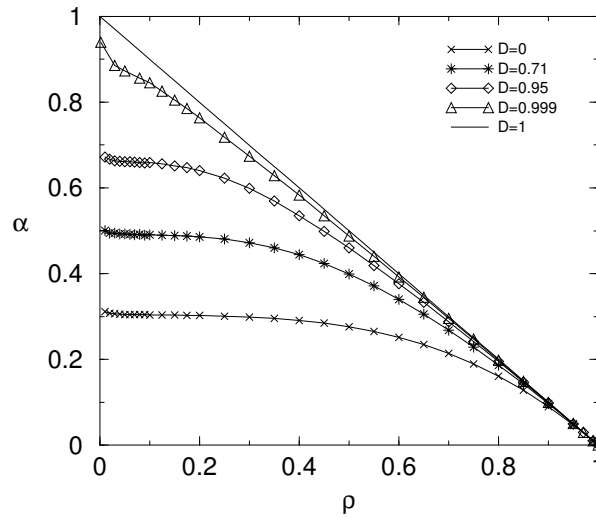


Figura 3.4: Parâmetro α em função da densidade de partículas ρ para o CCP para diversos valores de difusão D no regime supercrítico.

nos fornece $\alpha_c \rightarrow 1$. Entretanto a relação entre D e α_c obedece a relação $(1 - D) \sim (1 - \alpha_c)$, ou seja, $\phi = 1$, que é diferente do valor $\phi = 4$ obtido acima.

Podemos também simular o CCP no regime supercrítico. Este regime é descrito por um sistema infinito e o número total de partículas também infinito, de forma que a densidade do sistema $\rho = N/L$ seja finita e nosso caso constante. Na prática, não é possível simularmos sistemas infinitos, de modo que consideramos tamanhos finitos de L . Na figura 3.4, mostramos curvas de α versus ρ para diversos valores de D e consideramos um sistema de tamanho $L = 10^4$. No limite de altas difusões, nossos resultados aproximam-se da equação descrita pela aproximação de campo médio simples (3.35), conforme discutido acima.

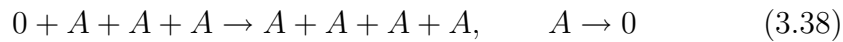
Processos de contato de criação por pares e trincas de partículas

Conforme já mencionamos anteriormente, os mecanismos de interação contidos no processo de contato podem dar origem á generalizações de diversos

sistemas, nos quais podemos encontrar comportamentos bastante complexos, por exemplo uma mudança na natureza da transição de fase [20, 43], um diagrama de fase reentrante [51] ou até mesmo uma mudança na classe de universalidade [44]. Nesta seção, descreveremos duas variantes do processo de contato no ensemble em que o número de partículas é constante, denominado processos de contato de criação por pares conservativo (CPCCP) e trincas de partículas conservativo (CTCCP). Introduzidos originalmente por Dickman e Tomé [43], esses modelos são representados pelas reações químicas



para o modelo de criação por pares e



para o modelo de criação por trincas. Matematicamente, estes modelos são definidos pelas seguintes taxas de criação $\omega_i^c(\eta)$

$$\omega_i^c(\eta) = (1 - \eta_i) \frac{1}{z} \sum_{\delta} \eta_{i+\delta} \eta_{i+2\delta}, \quad (3.39)$$

para o processo de criação por pares e

$$\omega_i^c(\eta) = (1 - \eta_i) \frac{1}{z} \sum_{\delta} \eta_{i+\delta} \eta_{i+2\delta} \eta_{i+3\delta}, \quad (3.40)$$

para o processo de criação por trincas enquanto a taxa de aniquilação $\omega_i^a(\eta)$ de partículas em ambos os casos é dada por

$$\omega_i^a(\eta) = \eta_i. \quad (3.41)$$

A quantidade $\alpha = k_a/k_c$ é também calculada usando a equação (3.30). A dinâmica dos modelos aqui é semelhante àquela descrita anteriormente para o processo de contato conservativo. Sítios vazios vizinhos à um par (trinca) de partículas para o CPCCP (CTCCP) são denominados de sítios ativos e as partículas saltam apenas para estes sítios. A simulação numérica dos sistemas

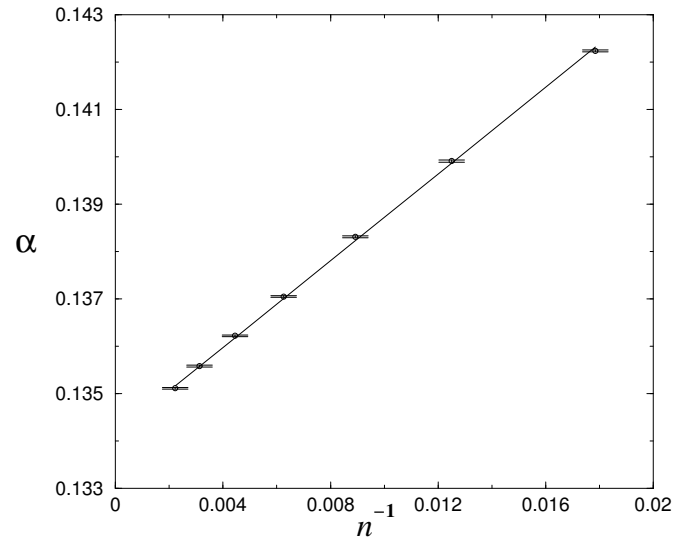


Figura 3.5: Parâmetro α versus o inverso do número de partículas n para o CPCCP na ausência de difusão. A linha é a extrapolação linear de acordo com a equação (3.33).

são feitas como no processo de contato, onde escolhemos com probabilidades D e $1 - D$, os processos de difusão e salto, respectivamente. Entretanto o processo de salto é realizado apenas se o sítio escolhido for vizinho à 1 e 2 partículas, no caso do o CPCCP e CTCCP, respectivamente.

Para determinação de α_c , também estudamos o comportamento do sistema no regime subcrítico, em ambos os casos. Nas figuras 3.5 e 3.6, mostramos o comportamento de α versus n^{-1} no regime subcrítico para os CPCCP e CTCCP na ausência de difusão. Da extrapolação linear em n^{-1} , obtivemos $\alpha_c = 0.13397(4)$ e $\alpha_c = 0.08329(1)$, para o CPCCP e CTCCP, respectivamente. Estes valores estão em excelente concordância com os valores provenientes de suas simulações no ensemble ordinário e resultados de expansões em série, conforme será mostrado na seção 4.2. Repetindo este procedimento para diferentes valores de difusão, levantamos o diagrama de fase para o CPCCP e CTCCP, conforme mostrado nas figuras 3.7 e 3.8.

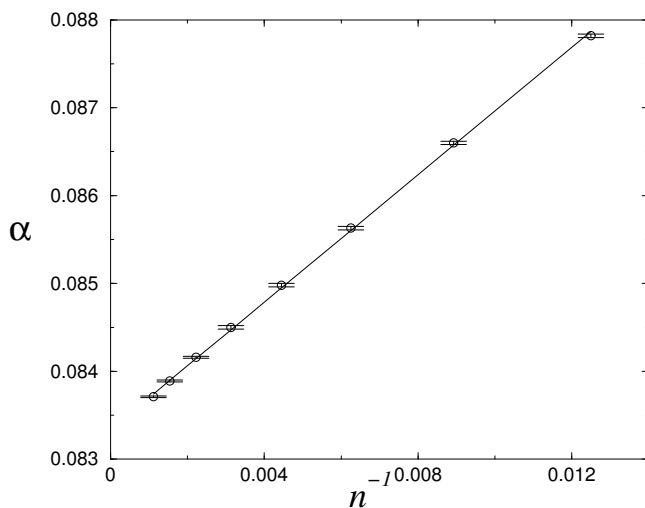


Figura 3.6: Parâmetro α em função do inverso do número total de partículas n para o CTCCP na ausência de difusão. A linha é a extrapolação linear de acordo com a equação (3.33).

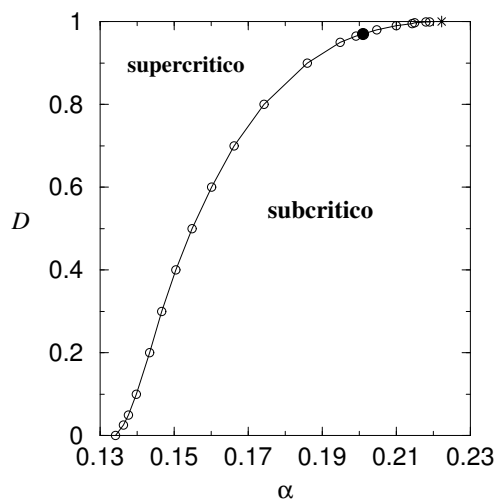


Figura 3.7: Diagrama de fase no espaço D versus α para o CPCCP. O símbolo “estrela” corresponde ao valor $\alpha_0 = 0.222$ no limite $D = 1$. O ponto tricrítico (círculo cheio) está localizado em $\alpha_t = 0.199$ e $D_t = 0.965$.

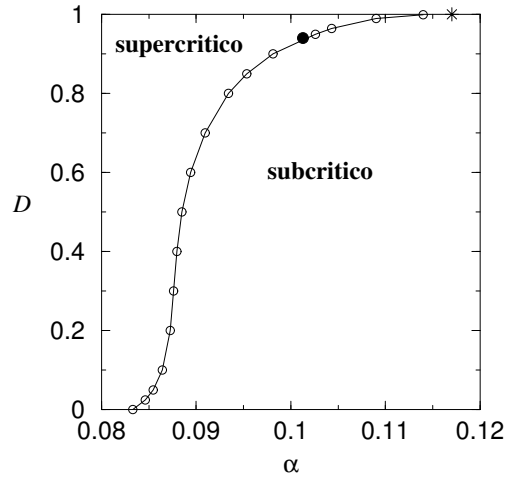


Figura 3.8: Diagrama de fase no espaço D versus α para o CTCCP. O símbolo “estrela” corresponde ao valor $\alpha_0 = 0.115$ no limite $D = 1$. O ponto tricrítico (círculo cheio) está localizado em $\alpha_t = 0.102$ e $D_t = 0.945$.

Nas figuras 3.9 e 3.10, mostramos curvas de α versus ρ para os CPCCP e CTCCP, respectivamente para diversos valores de difusão.

No regime de baixas difusões para ambos os modelos, a transição de fase entre os regimes subcrítico e supercrítico é contínua e pertence à classe da percolação direcionada. Entretanto, no regime de difusão suficientemente alta, a transição se torna de primeira ordem. Isso pode ser mostrado de duas formas. A primeira maneira consiste em mostrar que no regime subcrítico, uma mudança na ordem da transição de fase é assinalada por um valor diferente da dimensão fractal do sistema, conforme mostrado nas figuras 3.11 e 3.12 para o CPCCP e CTCCP, respectivamente.

Na transição de primeira ordem, a dimensão fractal torna-se a própria dimensão euclidiana do sistema (em nosso caso $d=1$), refletindo a formação de um *cluster* compacto em que R cresce linearmente com o número de partículas do sistema, onde no limite $N \rightarrow \infty$, R é o tamanho do *cluster* compacto também tende ao infinito, mas a densidade do *cluster* $\rho = N/R$ é não nula. Isso corresponde à uma fase ativa (com partículas) em coexistência

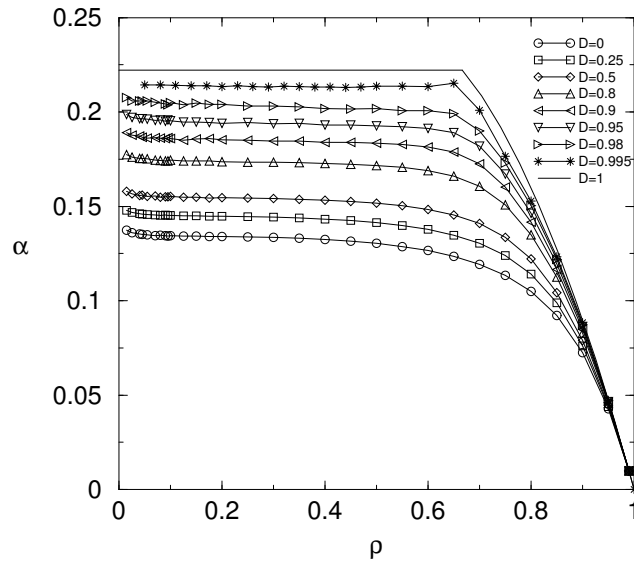


Figura 3.9: Parâmetro α como função da densidade ρ para o CPCCP para diversos valores de D . A linha horizontal em $\alpha = 0.222$ foi obtida por extrapolação.

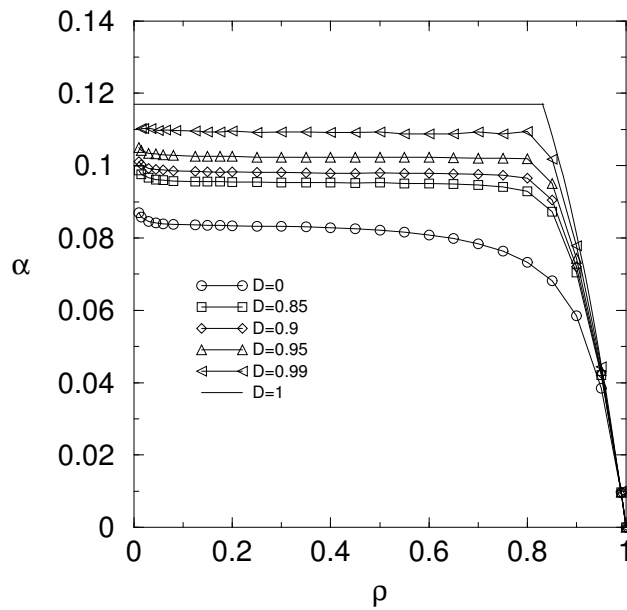


Figura 3.10: Parâmetro α como função da densidade ρ para o CTCCP para diversos valores de D . A linha horizontal em $\alpha = 0.115$ foi obtida por extrapolação.

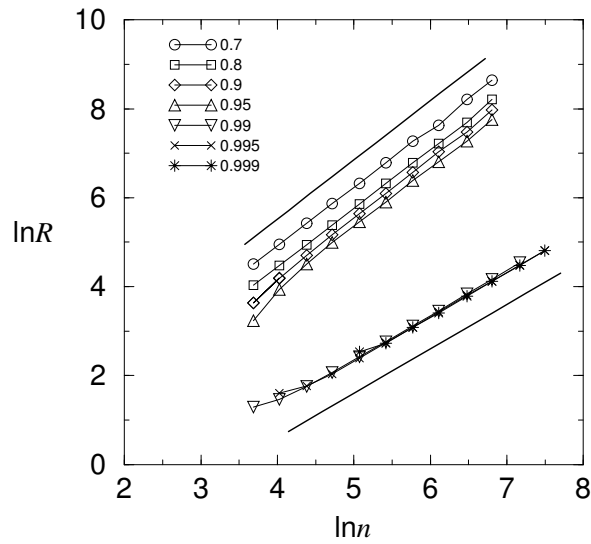


Figura 3.11: Gráfico log-log da dimensão fractal R versus o número de partículas n para diversos valores de D no regime subcrítico para o CPCCP. As linhas sólidas têm inclinação 1.337 e 1, respectivamente.

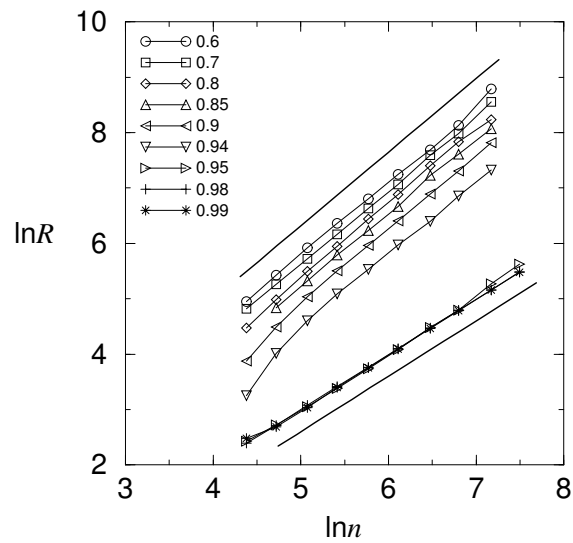


Figura 3.12: Gráfico log-log da dimensão fractal R versus o número de partículas n para diversos valores de D no regime subcrítico para o CTCCP. As linhas sólidas têm inclinação 1.337 e 1, respectivamente.

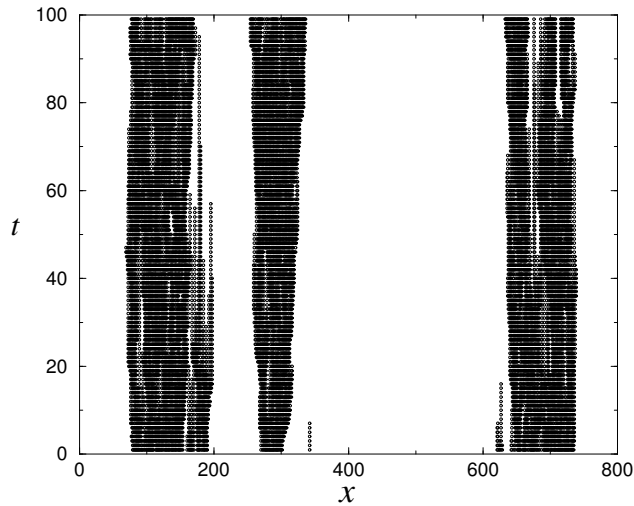


Figura 3.13: Evolução temporal do CTCCP com $n = 200$ partículas na ausência de difusão. Os eixos t e x foram reescalados apropriadamente.

com uma fase congelada (sem partículas). É importante notarmos que numa transição contínua a densidade do *cluster* $\rho = N/R \sim N^{-(1-d_F)/d_F} \rightarrow 0$ quando $N \rightarrow \infty$.

Nossos dados mostram que o *cluster* compacto tem densidade $\rho \sim 0.65$ e $\rho \sim 0.833$, para o CPPC e CTCCP, respectivamente. Isso concorda com os resultados da versão ordinária, que mostram que para $D = 0.95$, o TCCP possui dois picos na distribuição de probabilidades na transição de fase, um pico centrado próximo de $\rho = 0$ e outro em $\rho = 0.84$.

A fim de compararmos a distribuição das partículas nos dois casos considerados aqui, mostramos, nas figuras 3.13 e 3.14, a evolução temporal do CTCCP na ausência de difusão e para $D = 0.99$, quando o sistema já alcançou o estado estacionário. Conforme podemos ver, a distribuição das partículas é muito diferente nos dois casos, sendo que no primeiro os *clusters* apresentam um aspecto fractal, enquanto no segundo eles são compactos, corroborando a argumentação descrita aqui.

Outra maneira de verificarmos a mudança na ordem da transição de fase

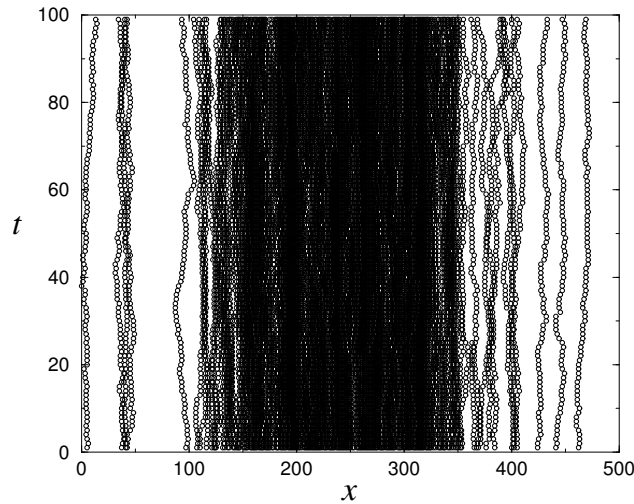


Figura 3.14: Evolução temporal do CTCCP com $n = 200$ partículas para $D = 0.99$. Os eixos t e x foram reescalados apropriadamente.

consiste em verificar a dependência de α com o tamanho do sistema L no regime supercrítico. Conforme mencionamos na seção 2.46, em transições contínuas, nas proximidades do ponto crítico vale a relação

$$\rho = L^{-\beta/\nu_{\perp}} f((\alpha_c - \alpha)L^{1/\nu_{\perp}}). \quad (3.42)$$

Das figuras 3.15 e 3.16, temos que a dependência de α com o tamanho finito do sistema. Do inset da figura 3.15, temos o colapso dos dados considerando diferentes tamanhos de rede utilizando os expoentes críticos da classe da percolação direcionada. Já para $D = 0.995$, além da dependência de α com o tamanho do sistema ser diferente do caso $D = 0.5$, para tamanhos menores de sistema, a dependência de α com ρ é próxima da solução de campo médio simples, que prevê uma transição de primeira ordem. Além disso, aumentando o tamanho do sistema, nossos dados sugerem que as curvas se aproximam de um patamar. O fato do ensemble em que o número de partículas é constante ser mais apropriado para o estudo de transições de primeira ordem já tinha sido apontado por Ziff e Brosilow [17], que estudaram o modelo ZGB no ensemble em que o número de partículas é constante, cujo

modelo originalmente é definido no ensemble em que as taxas são constantes.

De acordo com uma argumentação fenomenológica proposta por Hinrichsen [48], sistemas unidimensionais com interações de curto alcance não apresentam transições de primeira ordem entre um estado ativo e um estado absorvente. Essa controvérsia com os nossos resultados ocorre porque, embora realizamos simulações suficientemente longas, no regime de difusões altas o tempo de relaxação do sistema é muito longo, podendo dificultar a análise e a conclusão dos resultados. Porém, a análise feita por Hinrichsen se restringiu à um único ponto do diagrama de fase do modelo, sendo que nesse ponto do diagrama de fase, nossos resultados [20] confirmam que a transição é de fato contínua. Um trabalho bastante recente [49] revisitou o CTCCP unidimensional. Utilizando simulações numéricas de espalhamento no ensemble ordinário e também simulações no ensemble conservativo, os autores mostraram que o CTCCP de fato apresenta uma transição de primeira ordem no regime de altas difusões, em concordância com os resultados obtidos aqui. Além disso, os autores corroboram a nossa afirmação de que o ensemble em que o número de partículas é constante é mais apropriado para o estudo de transições de primeira ordem.

3.4.2 Processos que aniquilam *clusters* de partículas

Processos de contato de aniquilação por pares e trincas de partículas

Os processos de contato de aniquilação por pares (PAM) e trincas (TAM), introduzidos por Dickman [50], são modelos em que partículas são criadas cataliticamente, como no processo de contato usual, enquanto pares e trincas de partículas são aniquiladas espontaneamente, para o PAM e TAM, respectivamente. Esquemáticamente, eles são definidos pelas seguintes reações químicas



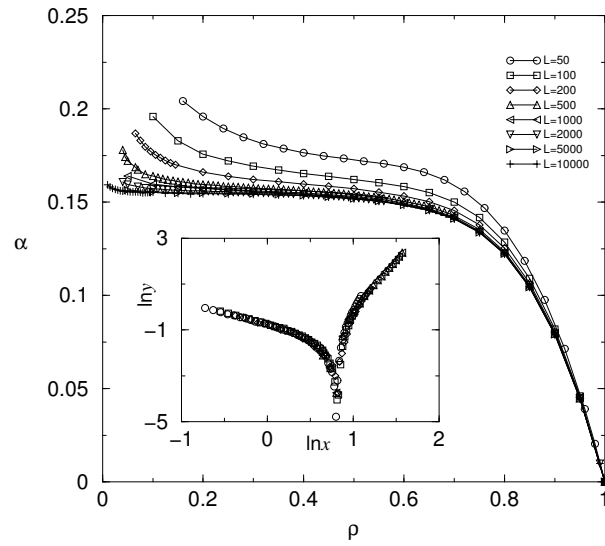


Figura 3.15: Parâmetro α versus a densidade ρ para diversos tamanhos de L no regime supercrítico para $D = 0.5$ para o CPCCP. No inset da figura, temos o gráfico de $y = L^{\beta/\nu_{\perp}} |\alpha_c - \alpha|$ versus $x = L^{1/\nu_{\perp}} \rho$, utilizando os expoentes críticos da classe da percolação direcionada $\beta = 0.277$ and $\nu = 1.097$.

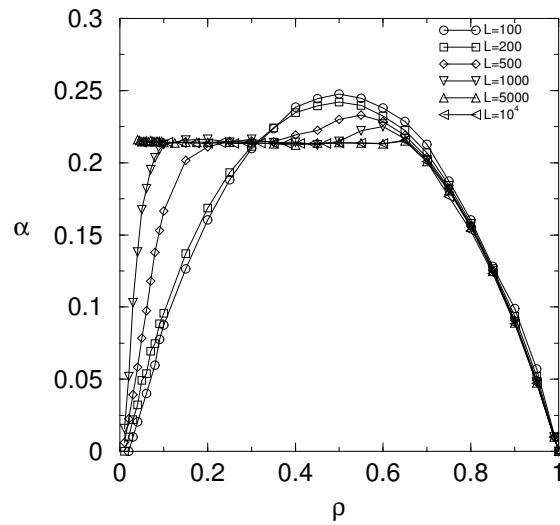
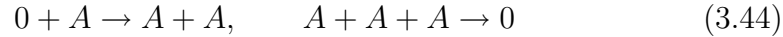


Figura 3.16: Parâmetro α versus a densidade ρ para diversos tamanhos de L no regime supercrítico para $D = 0.995$ para o CPCCP.

para o PAM e



para o TAM. Genericamente, para o caso de uma rede d -dimensional, as taxas de criação $\omega_i^c(\eta)$ e aniquilação $\omega_i^a(\eta)$ de partículas são definidas da seguinte forma

$$\omega_i^c(\eta) = (1 - \eta_i) \frac{1}{z} \sum_{\delta} \eta_{i+\delta}, \quad (3.45)$$

para ambos os modelos e

$$\omega_{i,i+\delta}^a(\eta) = \eta_i \eta_{i+\delta}, \quad (3.46)$$

para o PAM e

$$\omega_{i-\delta,i,i+\delta}^a(\eta) = \eta_{i-\delta} \eta_i \eta_{i+\delta}, \quad (3.47)$$

para o TAM, onde a somatória acima é feita sobre os z vizinhos $i \pm \delta$ do sítio i de uma rede d -dimensional. Conforme já mencionamos aqui, estamos considerando sistemas unidimensionais, ou seja, $z = 2$. Além disso, vamos adotar a mesma convenção considerada anteriormente em que $k_a/k_c = \alpha$.

Na versão ordinária [50], no regime de valores suficientemente pequenos de α , o sistema está num regime supercrítico, em que partículas são criadas e pares (trincas) de partículas são aniquilados no caso do PAM (TAM). Para valores mais altos de α , o sistema se encontra no regime subcrítico caracterizado por uma ausência completa de partículas. Uma transição contínua entre esses dois regimes ocorre em $\alpha = \alpha_c = 0.18622(3)$ para o PAM [50] e $\alpha_c = 0.1488(2)$ para o TAM [50], cujo expoente crítico que descreve o comportamento do parâmetro de ordem é $\beta = 0.276486(8)$ [4] para ambos os modelos, ou seja, ambos os modelos pertencem à classe de universalidade da percolação direcionada.

No ensemble conservativo, um par (trinca) de partículas é escolhido aleatoriamente e suas partículas saltam para dois (três) sítios ativos, também escolhidos aleatoriamente para o PAM (TAM). Note que é necessário haver no sistema, pelo menos um par (trinca) de partículas para que os processos

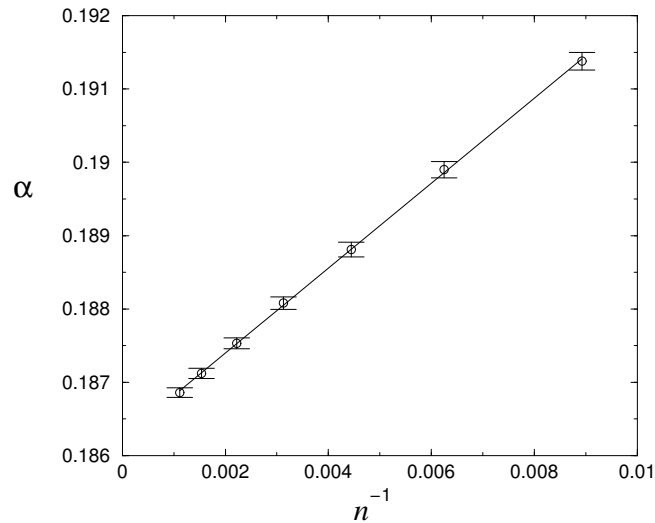


Figura 3.17: Valores de α versus o número de partículas n para o PAM conservativo. A linha é a extrapolação linear de acordo com a equação (3.33).

de salto ocorram. Calculamos a taxa α através da equação (3.5) tomando os casos $\ell = 2$ e $\ell = 3$, onde as taxas $\omega_i^c(\eta)$ e $\omega_i^a(\eta)$ são determinadas através das equações (3.45), (3.46) e (3.47) respectivamente.

Para determinarmos o valor de α_c , também estudamos o comportamento do sistema no regime subcrítico, conforme mostrado na figura 3.18. Utilizando a equação (3.33), obtemos o valor $\alpha_c = 0.18624(7)$, que está em excelente acordo com o valor obtido por Dickman [50]. Conforme já foi mencionado na seção anterior, uma etapa difusiva pode ser acrescida aos modelos, se permitirmos que uma partícula salte para um de seus primeiros vizinhos, caso este esteja vazio. Conforme fizemos anteriormente, o processo de salto é escolhido com probabilidade $1 - D$ e a difusão é escolhida com probabilidade D . Aumentando o valor da difusão, esperamos um aumento nos valores de α_c , uma vez que ao dispersar partículas, a densidade de pares e trincas de partículas, descrita pela taxa $\langle \omega_i^a(\eta) \rangle_c$, diminui em ambos os casos. Já a a densidade de sítios ativos $\langle \omega_i^c(\eta) \rangle_c$ aumenta. Utilizando a

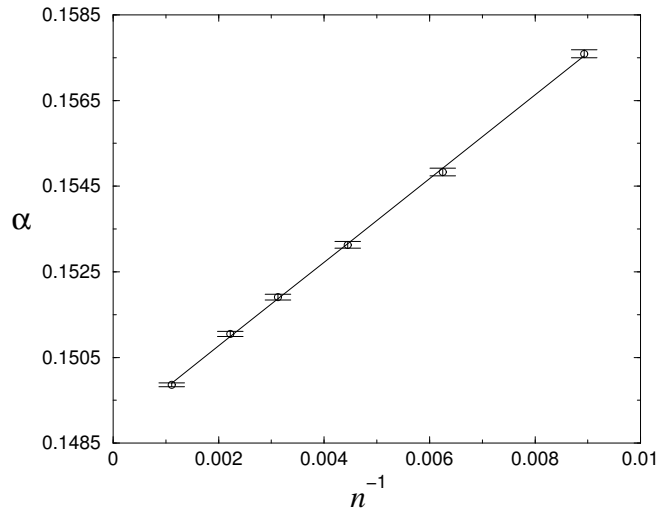


Figura 3.18: Valores of α versus o número de partículas n para o TAM conservativo. A linha é a extrapolação linear de acordo com a equação (3.33).

equação (3.33), levantamos o diagrama de fase para vários valores de difusão, conforme mostrado na figura 3.19 e 3.20 para o conservativo PAM e TAM, respectivamente.

Para o PAM conservativo, nossos dados sugerem que no limite de pura difusão, $D \rightarrow 1$, a transição de fase ocorre em $\alpha \rightarrow \infty$. Entretanto, para o TAM, para valores de difusão acima de $D_{\max}^* = 0.587$, o sistema possui apenas estado ativo. Para $D^* < D_{\max}^*$, um estado ativo também é possível para pequenos valores de λ . Isto acontece porque há poucas partículas isoladas e uma vez que a aniquilação ocorre apenas com trincas de partículas, partículas isoladas podem “sobreviver”, mesmo para valores muito baixos de λ . Por outro lado, a probabilidade de que uma nova partícula seja criada é muito pequena.

Computacionalmente, as taxas de transição relativa cada um dos sub-processos podem ser implementadas de diversas maneiras. No entanto, para compararmos os resultados dos ensembles distintos, precisamos uniformizar essas definições.

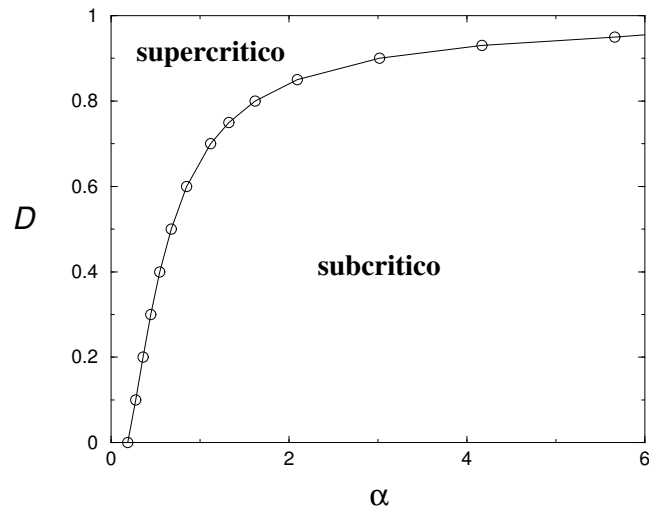


Figura 3.19: Diagrama da fase para o PAM conservativo no espaço D versus α . Os regimes supercrítico e subcrítico são separados por uma linha crítica.

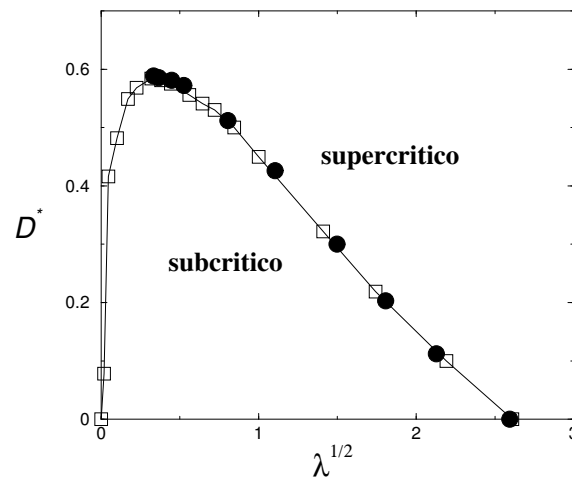


Figura 3.20: Diagrama da fase para o TAM conservativo (círculos) no espaço D^* versus λ . Os regimes supercrítico e subcrítico são separados por uma linha crítica e por comparação, mostramos os resultados obtidos por Dickman (quadrados), para sua versão ordinária.

De acordo com as referências [50, 51], os processos de difusão, criação e aniquilação são escolhidos computacionalmente com probabilidades D^* , $(1 - D^*)\lambda/(\lambda + 1)$ e $(1 - D^*)/(\lambda + 1)$, respectivamente. Uma outra definição seria escolher cada um dos subprocessos com taxas D' , $1 - D'$ e $(1 - D')\alpha$, respectivamente, sendo α a taxa de aniquilação de partículas.

Uma vez que as definições devem ser equivalentes, vamos introduzir um fator de proporcionalidade que torne idêntica ambas as definições. Comparando cada um dos termos, obtemos as seguintes relações entre D^* and D' , λ e α

$$\lambda = \frac{1}{\alpha}, \quad (3.48)$$

e

$$D^* = \frac{D'}{D' + (1 + \alpha)(1 - D')}, \quad (3.49)$$

onde D' é o valor de difusão a ser comparado com D , simulado no ensemble em que o número da partículas é constante. Essa conversão é necessária, pois em nosso caso escolhemos os processos de salto e difusão com probabilidades $1 - D$ e D , respectivamente e calculamos o parâmetro α . A relação entre D e D' é dada, para um processo que aniquila um cluster de ℓ partículas, por

$$\frac{1 - D'}{D'} = \frac{1 - D}{D} \ell \langle \omega_j^c \rangle^{\ell-1} \langle \omega_i^a \rangle \rho^{-\ell}. \quad (3.50)$$

Note que para $\ell = 1$ temos que $D' = D$, conforme verificado nas simulações da seção anterior. Nossos resultados concordam muito bem com aqueles obtidos no ensemble ordinário. Por exemplo, os resultados obtidos por Dickman [51] para a difusão máxima crítica D_{\max}^* é 0.587 e seu respectivo valor de λ_c é 0.1. Nosso resultados para este ponto do digrama de fase são $D_{\max}^* = 0.589$ e $\lambda_c = 0.11$. Com relação a reentrância do diagrama de fase, acreditamos que o ensemble conservativo não seja apropriado para a determinação das linhas de transição de fase. Como no ensemble conservativo é necessário haver pelo menos três partículas adjacentes para a existência de um processo de salto, na ausência de uma trinca, o sistema fará apenas difusão e desta forma, apenas a etapa difusiva poderá produzir uma trinca. Se as partículas

estão suficientemente espalhadas, a determinação de α será prejudicada pelas baixas estatísticas da simulação, desta forma, dificultando uma análise da porção reentrante do digrama de fase. Entretanto, a reentrância no diagrama de fase do TAM foi confirmada por simulações dependentes do tempo [51], cujos expoentes críticos são os típicos da classe da percolação direcionada.

Para determinarmos o expoente β , simulamos o PAM e TAM conservativos no regime supercrítico para alguns valores de difusão. Neste regime, a densidade de partículas (o parâmetro de ordem do sistema) é fixa para um dado tamanho de rede L . Utilizamos redes de tamanho $L = 10000$ e de 10^6 à 10^7 passos de Monte Carlo para cálculo das médias. O expoente β é obtido a partir do gráfico log-log de $\Delta \equiv \alpha_c - \alpha$ versus ρ , uma vez que nas proximidades do ponto crítico, temos o seguinte comportamento:

$$\alpha_c - \alpha \sim \rho^{1/\beta}. \quad (3.51)$$

Nas figuras 3.21 e 3.22, obtemos o expoente β para o PAM conservativo para alguns valores de difusão. Na ausência de difusão, obtemos o valor $1/\beta = 3.61(3)$, que está em excelente acordo com o valor $1/\beta = 3.616\dots$ para modelos que pertencem à classe de universalidade da percolação direcionada [46]. Para $D = 0.1$ e $D = 0.3$, os valores de $1/\beta$ são também consistentes com 3.616.

O processo de contato de pares

O processo de contato de pares (PCP) [12, 52] é um modelo que, como o processo de contato, é definido numa rede com regras locais e irreversíveis, mas diferentemente do processo de contato que exhibe uma transição de fase para um único estado absorvente, o PCP possui infinitos estados absorventes. O PCP ordinário é definido pelas seguintes regras: Um par de partículas é escolhido aleatoriamente. Com probabilidade p este par é aniquilado e com probabilidade $1 - p$ uma nova partícula é criada num dos sítios vizinhos ao par, caso este esteja vazio. Como a dinâmica do PCP é governada por pares

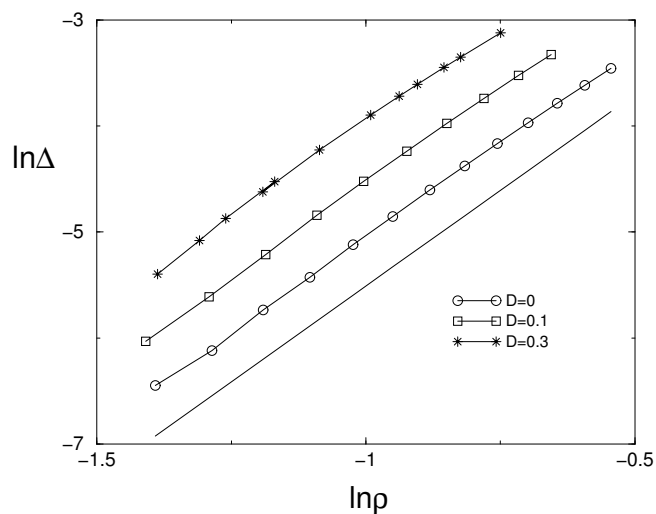


Figura 3.21: Gráfico $\Delta \equiv \alpha_c - \alpha$ versus a densidade ρ , no regime supercrítico para o PAM conservativo considerando alguns valores de difusão D . A reta possui inclinação 3.61.

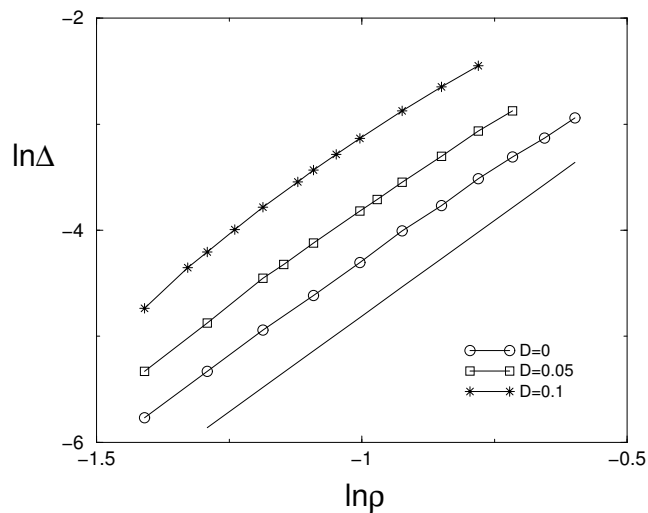


Figura 3.22: Gráfico $\Delta \equiv \alpha_c - \alpha$ versus a densidade ρ , no regime supercrítico para o TAM conservativo considerando alguns valores de difusão D . A reta possui inclinação 3.61.

de partículas e não por partículas isoladas, qualquer configuração sem pares é absorvente. O parâmetro de ordem é a densidade de pares, não a densidade de partículas.

Diversos trabalhos [12, 52, 53], indicam que em uma dimensão, a transição de fase entre o estado ativo e um estado absorvente ocorre em $p_c = 0.077090(5)$, cujo expoente β é $0.276486(8)$ [4], indicando que a classe de universalidade do PCP é a percolação direcionada. Os expoentes críticos dinâmicos δ, η, z obtidos para o PCP também dão valores compatíveis com os típicos valores da percolação direcionada.

Nosso objetivo aqui consiste em mostrar que o PCP, definido originalmente no ensemble ordinário, também pode ser descrito por uma dinâmica que conserva o número total de partículas. Para comparar nossos resultados a versão ordinária, devemos notar que os valores das magnitudes das taxas de criação e aniquilação, k_c e k_a , são iguais a $1 - p$ e p , respectivamente. Portanto $\alpha = k_a/k_c = p/(1 - p)$ e a relação entre o parâmetro p utilizado nos trabalhos [12, 52, 53] e o parâmetro α utilizado aqui é dada por

$$p = \frac{\alpha}{\alpha + 1}. \quad (3.52)$$

Na dinâmica do PCP conservativo sem difusão, um par de partículas é escolhido aleatoriamente. Suas partículas saltam para dois sítios ativos, também escolhidos aleatoriamente. Aqui sítios ativos são sítios vazios vizinhos à um par de partículas. A taxa α é calculada através da equação (3.27), onde a taxa de criação $\omega_i^c(\eta)$ é dada por

$$\omega_i^c(\eta) = (1 - \eta_i) \frac{1}{z} \sum_{\delta} \eta_{i+\delta} \eta_{i+2\delta}, \quad (3.53)$$

a taxa de aniquilação $\omega_i^a(\eta)$ é dada pela equação (3.46).

Na ausência de difusão, qualquer configuração sem pares de partículas também é absorvente e portanto, o PCP conservativo também possui infinitos estados absorventes. Para compararmos os resultados nos ensembles ordinário e conservativo, também simulamos o PCP ordinário. Nos dois ensembles, utilizamos uma rede unidimensional de tamanho $L = 10000$ e de 10^6

Tabela 3.2: Resultados da simulação do processo de contato de pares ordinário (primeira e segunda tabela) e conservativo em uma dimensão (terceira e quarta colunas) numa rede de tamanho $L = 10000$ na ausência de difusão.

α	$\bar{\rho}$	ρ	$\bar{\alpha}$
0.01	0.96902(1)	0.96900	0.01000(1)
0.02	0.93575(4)	0.93580	0.02001(1)
0.03	0.89945(5)	0.89950	0.03003(3)
0.04	0.8590(1)	0.8590	0.04005(5)
0.05	0.8124(2)	0.8124	0.05002(2)

a 10^7 passos de Monte Carlo para cálculo das médias. Na tabela 3.2, mostramos os resultados das simulações nos dois ensembles considerados aqui. De acordo com os dados da tabela 3.2, vemos uma excelente concordância entre provenientes dos diferentes ensembles. Por exemplo, simulando a versão ordinária para um valor de $\alpha = 0.01$, obtemos a densidade de partículas $\rho = 0.96902(1)$ e a densidade de pares $\rho_p = 0.94920(2)$. Na versão conservativa para o valor de $\rho = 0.96900$, obtemos as médias $\rho_p = 0.94918(2)$ e $\alpha = 0.0100(1)$. Pequenas discrepâncias ocorrem pelo fato da rede simulada ser finita, embora grande.

Para determinarmos o valor de α_c , simulamos o PCP conservativo no regime subcrítico. Como uma configuração sem pares é absorvente, caso o sistema caia num estado absorvente, nós permitimos que algumas partículas isoladas saltem para sítios vazios vizinhos de uma partícula, a fim de “criarmos” alguns pares de partículas. Na figura 3.23, mostramos o comportamento de α versus o número de pares n_p para o PCP conservativo no regime subcrítico. A extrapolação linear em n_p^{-1} fornece $\alpha_c = 0.08353(5)$ e utilizando a equação (3.52) encontramos o valor de $p_c = 0.07709(5)$, que está

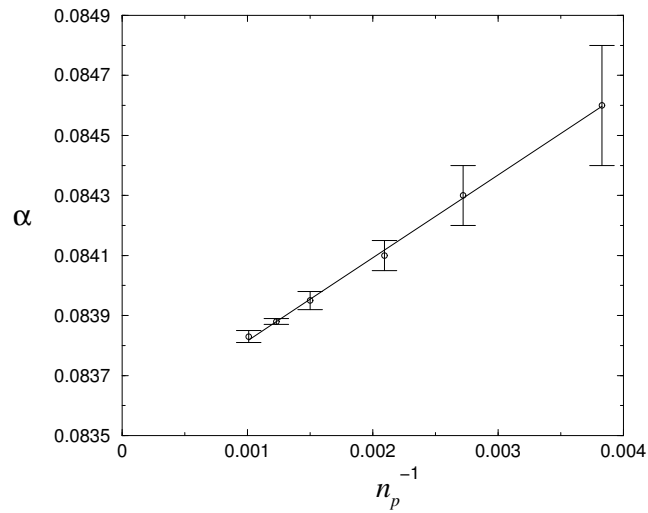


Figura 3.23: Valores of α versus o número de pares n_p para o PCP conservativo no regime subcrítico. A reta corresponde a uma extrapolação utilizando a equação (3.33).

em excelente acordo com o valor $p_c = 0.077090(5)$, obtido para sua versão ordinária [53].

Na figura 3.24 temos um gráfico log-log de $\Delta \equiv \alpha_c - \alpha$ versus a densidade de pares ρ_p . O coeficiente angular da reta ajustada aos pontos do gráfico tem inclinação $1/\beta = 3.61(3)$, em concordância com o valor 3.6168..., obtido para o processo de contato.

Em suma, mostramos que é possível estudar qualquer processo de reação e difusão no ensemble em que o número de partículas é constante. Utilizamos alguns modelos bastante conhecidos na literatura para exemplificarmos esta abordagem.

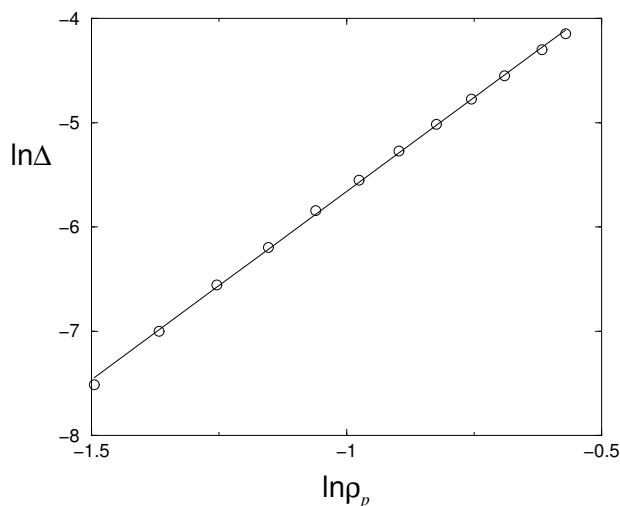


Figura 3.24: Gráfico log-log de $\Delta \equiv \alpha_c - \alpha$ versus a densidade de pares ρ_p . A reta ajustada aos pontos do gráfico tem inclinação 3.61.

3.5 Aplicação para sistemas em equilíbrio termodinâmico

É bem conhecido que os sistemas em equilíbrio termodinâmico são descritos pela distribuição de probabilidades de Gibbs. Dentre os vários modelos da mecânica estatística de equilíbrio citamos o modelo de gás de rede (equivalente ao modelo de Ising) ou ainda o gás de rede de duas espécies com buracos (equivalente a um modelo de spin-1), entre outros.

Pretendemos mostrar que o formalismo apresentado na seção anterior também pode ser aplicados para sistemas em equilíbrio termodinâmico, quando se deseja determinar as quantidades intensivas a partir das simulações numéricas. Embora a equivalência entre os ensembles de Gibbs seja um conceito bem estabelecido, do ponto de vista das simulações numéricas, a maioria dos algoritmos de Monte Carlo geram um ensemble grande-canônico, havendo poucas dinâmicas que simulam de fato ensemble canônico ou microcanônico. A dificuldade não está na geração de um algoritmo que conserve as quantidades

extensivas, mas em como calcular as quantidades intensivas com relação aos mesmos.

O ensemble em que a taxa de criação de partículas é constante (e consequentemente o número de partículas varia) é o ensemble grande-canônico, enquanto os ensembles canônico e microcanônico descrevem uma dinâmica que conserva o número de partículas. Um algoritmo de Monte Carlo bem conhecido que conserva o número de partículas é o algoritmo de Kawasaki [55]. Nesse algoritmo, dois sítios vizinhos cambiam suas variáveis de ocupação. Alguns trabalhos [40], mostram que o algoritmo de Kawasaki mais eficiente é aquele que realiza trocas nas variáveis de ocupação entre sítios aleatórios, ao invés de sítios vizinhos. Vale a pena ressaltar, que a dinâmica de Kawasaki com dinâmica entre sítios aleatórios equivale ao processo de saltos estudado aqui.

A primeira motivação para o estudo apresentado aqui é descrito a seguir: As simulações numéricas são em geral realizadas utilizando-se o algoritmo de Metropolis e é bem conhecido que esse algoritmo apresenta histereses quando utilizado para simular transições de primeira ordem. Nos últimos anos, diversos métodos tem sido propostos na tentativa de contornar esse problema. Citamos por exemplo, métodos alternativos como *simulated tempering* proposto por Marinari e Parisi [56], o algoritmo multicanônico, proposto por Berg e Neuhaus [57] e ainda os algoritmos de *cluster* [58, 59, 60]. No caso dos algoritmos de *cluster*, embora eles forneçam resultados muito precisos e eliminem efeitos devido à metaestabilidade, eles são especializados. Cada modelo requer o desenvolvimento de um específico algoritmo, sendo que em alguns casos, como modelos antiferromagnéticos numa rede triangular, parece não ser possível construir um algoritmo de *cluster* apropriado. Em contrapartida, mostraremos que os algoritmos canônico e microcanônico propostos aqui são gerais, valendo para quaisquer parâmetros de interação.

A segunda motivação para este trabalho provém de quando se deseja comparar previsões teóricas com resultados experimentais. Como os expe-

rimentos são preparados num ensemble específico, por exemplo experimentos envolvendo soluções de moléculas, como soluções surfactantes, no qual a separação de fase pode estar presente [40], é mais vantajoso considerar o ensemble canônico, pois em geral estes experimentos são preparados mantendo a temperatura e concentração de moléculas fixa. Embora os ensembles de Gibbs sejam equivalentes no limite termodinâmico, os sistemas reais são finitos, e portanto os ensembles não são equivalentes. Também, no caso de modelo para polímeros na rede, não é fácil a implementação de algoritmos grande-canônicos [61].

O aspecto que nos interessa aqui é o estudo das transições de fase, e uma atenção especial será dada à transições de primeira ordem. É bem conhecido que os efeitos de tamanho finito são importantes quando realizamos simulações numéricas. Nos últimos anos, a teoria de tamanho finito tem sido bastante estudada para transições de fase contínuas ou de primeira ordem mantendo os parâmetros intensivos (potenciais químicos) constantes. A situação na qual a variável extensiva é mantida constante é muito menos estudada. Em particular, a determinação das fronteiras de fase quando estudadas no ensemble em que o número de partículas é constante requer um tratamento adequado dos “laços” nas isotermas de potencial químico. De acordo com o nosso conhecimento, essa análise não tinha sido feita antes na literatura.

A título de ilustração, consideraremos primeiramente o modelo de gás de rede, cuja análise foi feita por Shida e Henriques [40], de Oliveira [38] e posteriormente utilizada por Shida et al [41] para o ensemble microcanônico. Parte da análise realizada nas referências acima serão revisitadas e faremos algumas análises extras.

Em seguida, introduziremos os algoritmos canônico para o gás de rede de duas espécies com buracos, que é equivalente à um modelo de spin-1, na linguagem de spins. Faremos uma análise detalhada dos resultados provenientes das simulações no ensemble canônico. Além disso, vamos propor

um novo método para identificação e caracterização de transições de primeira ordem. De acordo com o nosso conhecimento, o tratamento dos laços nas isothermas de potencial químico obtidos numericamente não tinham sido feitos na literatura.

Finalmente, vamos estudar o algoritmo microcanônico para este modelo, comparando com os resultados provenientes do ensemble canônico.

3.5.1 O modelo de gás de rede

O gás de rede é um modelo definido pela Hamiltoniana

$$\mathcal{H}(\eta) = -\epsilon \sum_{(i,j)} \eta_i \eta_j, \quad (3.54)$$

onde ϵ é a energia de interação do tipo “van der Waals” entre duas partículas, η_i é a variável de ocupação de um sítio que toma os valores $\eta_i = 0, 1$ quando o sítio estiver vazio ou ocupado por uma partícula, respectivamente e a soma acima se estende sobre todos os sítios de uma rede regular de volume $V = L \times L$.

Há diversos processos estocásticos que podem descrever a dinâmica do gás de rede. Entretanto, para que uma determinada dinâmica leve à distribuição de probabilidades de Gibbs, ela deve satisfazer a condição de balanceamento detalhado, mencionada na seção **2.3**, e dada por

$$w_i(\eta)P(\eta) = w_i(\eta^i)P(\eta^i). \quad (3.55)$$

Para obtermos as fórmulas com respeito aos ensembles que conservam o número de partículas, devemos lembrar que a probabilidade de uma certa configuração microscópica do sistema $\eta \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_V)$ no ensemble grande canônico é dada por

$$P(\eta) = \frac{1}{\Xi} \exp \{-\beta \mathcal{H}(\eta) + \beta \mu \mathcal{N}(\eta)\}, \quad (3.56)$$

onde Ξ é a grande função de partição, μ é o potencial químico e o número total de partículas $N(\eta)$ é dado por

$$\mathcal{N}(\eta) = \sum_{i=1}^V \eta_i. \quad (3.57)$$

Considere uma configuração $\eta^i \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, 1 - \eta_i, \dots, \eta_V)$ que difere da configuração η apenas pela variável de ocupação do sítio i . A razão entre a distribuição de probabilidades $P(\eta^i)$ e $P(\eta)$ é dada por

$$\frac{P(\eta^i)}{P(\eta)} = \exp\{\beta[(1 - 2\eta_i)(\phi_{i+\delta}(\eta) + \mu)]\}, \quad (3.58)$$

onde o parâmetro $\phi_{i+\delta}(\eta)$ depende apenas dos primeiros vizinhos do sítio i e é dado por

$$\phi_{i+\delta}(\eta) = \epsilon \sum_{i+\delta} \eta_{i+\delta}. \quad (3.59)$$

Da condição de balanceamento detalhado acima, a razão entre as taxas de transição é dada por

$$\frac{w_i(\eta)}{w_i(\eta^i)} = \exp\{\beta[(1 - 2\eta_i)(\phi_{i+\delta}(\eta) + \mu)]\}. \quad (3.60)$$

Da mesma maneira que fizemos para os processos irreversíveis nas seções anteriores, podemos decompor a taxa de transição em dois subprocessos $k_a \omega_i^a(\eta)$ e $k_c \omega_i^c(\eta)$ que descrevem a aniquilação e criação de partículas, respectivamente (podemos interpretar a dinâmica de Kawasaki com trocas aleatórias como um processo de salto). A equação (3.60) nos permite definir a taxa $w_i(\eta)$ de duas maneiras distintas. A primeira maneira implica nas seguintes definições para $k_a \omega_i^a(\eta)$ e $k_c \omega_i^c(\eta)$

$$\omega_i^a(\eta) = \eta_i e^{-\beta \phi_{i+\delta}(\eta)} \quad k_a = e^{-\beta \mu}, \quad (3.61)$$

e

$$\omega_i^c(\eta) = (1 - \eta_i) \quad k_c = 1, \quad (3.62)$$

enquanto a segunda maneira de definirmos é dada por

$$\omega_i^a(\eta) = \eta_i \quad k_a = 1, \quad (3.63)$$

e

$$\omega_i^c(\eta) = (1 - \eta_i)e^{\beta\phi_{i+\delta}(\eta)} \quad k_c = e^{\beta\mu}. \quad (3.64)$$

Utilizando a fórmula (3.30), que nos permite calcular a razão entre as taxas k_a/k_c para o caso $\ell = 1$, temos as seguintes relações

$$e^{\beta\mu} = \frac{\langle \eta_i e^{-\beta\phi_{i+\delta}(\eta)} \rangle_c}{\langle 1 - \eta_i \rangle_c}, \quad (3.65)$$

e

$$e^{-\beta\mu} = \frac{\langle (1 - \eta_i) e^{\beta\phi_{i+\delta}(\eta)} \rangle_c}{\langle \eta_i \rangle_c}. \quad (3.66)$$

Estas fórmulas nos permitem obter o potencial químico μ com relação ao ensemble em que o número de partículas é constante. Em princípio elas podem ser utilizadas para qualquer ensemble, porém elas são mais convenientes para estudar o ensemble canônico. Vale a pena ressaltar, que estas fórmulas já tinham sido obtidas anteriormente através de um método no qual uma partícula é inserida ou retirada do sistema [62]. Métodos similares ao de Widom têm sido aplicados em diversos sistemas, por exemplo, citamos as referências [63, 64].

Outra classe de processos de salto são aqueles que mantém inalterada a energia total do sistema. Isso implica que as taxas de criação e aniquilação de partículas devem ser definidas por

$$\omega_i^a(\eta) = \eta_i e^{-\beta\phi_{i+\delta}(\eta)} \delta(\phi_{i+\delta}(\eta), E) \quad k_a = e^{-\beta\mu}, \quad (3.67)$$

e

$$\omega_i^c(\eta) = (1 - \eta_i) \delta(\phi_{i+\delta}(\eta), E) \quad k_c = 1, \quad (3.68)$$

onde $\delta(\phi_{i+\delta}(\eta), E)$ é a função delta de Kroneker e E é um dos valores possíveis de $\phi_{i+\delta}(\eta)$. Utilizando novamente a equivalência entre os ensembles (3.30), temos a seguinte relação

$$e^{-\beta(E+\mu)} = \frac{\langle (1 - \eta_i) \delta(\phi_{i+\delta}(\eta), E) \rangle_{\text{mc}}}{\langle \eta_i \delta(\phi_{i+\delta}(\eta), E) \rangle_{\text{mc}}}. \quad (3.69)$$

Esta fórmula nos permite determinar a temperatura e o potencial químico com relação ao ensemble microcanônico.

A seguir mostraremos alguns resultados provenientes das simulações nos ensembles canônico e microcanônico. Maiores detalhes sobre as simulações mostradas aqui podem ser encontrados nas referências [40, 41, 65].

3.5.2 Simulações numéricas

O modelo de Ising na ausência de campo magnético foi resolvido exatamente por Onsager [66]. Na ausência de campo magnético H duas fases ferromagnéticas coexistem para $T < T_c$. O parâmetro de ordem é a magnetização espontânea do sistema \mathcal{M} e uma transição de segunda ordem entre duas fases ferromagnéticas ($\mathcal{M} \neq 0$) e uma fase paramagnética ($\mathcal{M} = 0$) ocorre em $T = T_c$. A dependência entre \mathcal{M} e T para $H = 0$ é dada por

$$t_{cx} = 2\{\sinh^{-1}[(1 - m^8)^{-1/4}]\}^{-1}, \quad (3.70)$$

onde $t_{cx} = k_B T/J$ e $m = \mathcal{M}/V$ é a magnetização por sítio, respectivamente.

É possível relacionarmos o modelo de Ising com o modelo de gás de rede mencionado anteriormente [67, 68]. Na interpretação em termos de moléculas, no limite de baixas temperaturas, fases gasosa e líquida coexistem no limite de baixas e altas densidades, respectivamente, havendo portanto separação de fase. Essas duas fases deixam de coexistir no ponto crítico terminal dado por $t_c = 1/2(\ln(1 + \sqrt{2}))$. Na região de coexistência, o potencial químico é igual à $\mu = -2\epsilon$ (que equivale à $H = 0J$ na formulação magnética). Mostraremos aqui os resultados de simulações numéricas do modelo de gás de rede definido numa rede regular de volume V , cuja energia $\mathcal{H}(\eta)$ é dada pela equação (3.54).

Ensemble canônico

Simulamos o modelo de gás de rede numa rede quadrada com condições periódicas de contorno. Consideramos aqui tamanhos de sistemas variando de $L = 20$ à $L = 80$ e utilizamos de 5×10^6 à 1×10^7 passos de Monte Carlo para o cálculo das quantidades apropriadas. As simulações foram realizadas

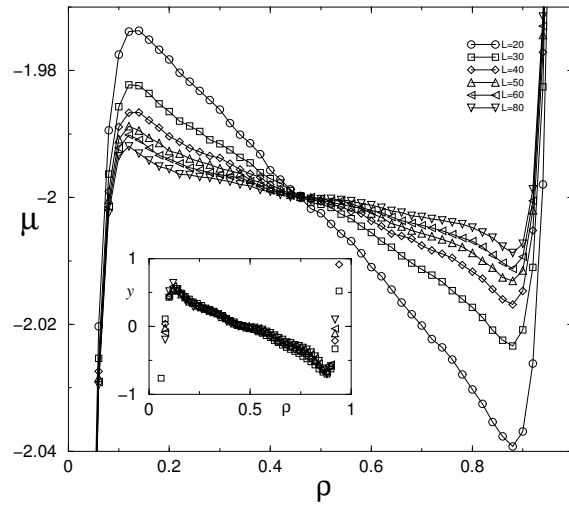


Figura 3.25: Isotermas de potencial químico μ em função de ρ para diversos tamanhos de rede para $t = 2.16$ para o modelo de gás de rede. A linha contínua é uma extrapolação para $L \rightarrow \infty$. No “inset”, mostramos o colapso dos dados considerando a quantidade $y = (\mu_L^* - \mu_0^*)L$.

mantendo-se T e ρ estritamente constantes. A simulação se inicia ao sortearmos aleatoriamente um sítio vazio e um sítio ocupado por uma partícula. Estes sítios cambiam suas variáveis de ocupação obedecendo à seguinte taxa de transição

$$w = \min\{1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{H})\}, \quad (3.71)$$

onde $\Delta\mathcal{H}$ é o aumento da energia total do sistema depois da transição. É importante observarmos que esta taxa de transição satisfaz à condição de balanceamento detalhado.

A primeira análise que mostraremos aqui são as isothermas de potencial químico para diferentes tamanhos de rede, como mostra a figura abaixo. Consideramos aqui uma temperatura reduzida $t \equiv k_B T/\epsilon = 0.54$. Ao invés de exibir um patamar em $\mu = -2\epsilon$, as isothermas exibem “laços”² mesmo para

²Laços é uma expressão emprestada da aproximação de campo médio para caracterizar uma região de instabilidade termodinâmica. Entretanto aqui, a origem dos laços é devido à efeitos de tamanho finito do sistema.

valores suficientemente grandes de L . O argumento proposto por Hill [73] para relacionar os laços nas isotermas de potencial químico com o tamanho do sistema L é que a energia livre do sistema na coexistência de fases tem um termo adicional, devido à efeitos de interface entre as fases, proporcional à $V^{1/2}$, em duas dimensões. Este fator leva a seguinte relação de escala para o potencial químico

$$\mu_m^* - \mu_0^* \sim L^{-1}, \quad (3.72)$$

onde μ_m^* é o valor máximo (ou mínimo) de μ e μ_0^* é o seu valor assintótico. Conforme mostramos na figura (3.26), os dados mostrados na figura acima claramente exibem uma dependência com o inverso de L , não apenas os valores máximo ou mínimo de μ da isoterma, mas para todos os valores de densidade dentro da região de coexistência entre as fases. Ressaltamos que para valores mais altos de ρ , a qualidade dos dados não é tão boa, devido à imprecisões numéricas. Uma vez que o modelo de gás de rede é completamente simétrico com relação à $\rho = 0.5$, a simulação de $\mu_L(\rho)$ deve ser igual à $\mu_L(1 - \rho)$. No inset da figura (3.25) mostramos o colapso dos dados utilizando a relação $y = (\mu_L^* - \mu_0^*)L$, confirmando a dependência com o inverso de L . Novamente, devido á imprecisões numéricas para $\rho > 0.5$, o colapso não é tão bom se comparados com valores menores de densidade. Para valores de ρ fora da região de coexistência, o potencial químico exibe uma dependência com L^{-2} , como mostram as partes (b) e (c) da figura (3.26).

Um outro critério que propusemos para identificar a separação entre as fases consiste em determinar o ponto de cruzamento entre as isotermas de potencial químico para diferentes tamanho de sistema. Conforme será mostrado no apêndice C, o cruzamento entre as isotermas independe do tamanho do sistema e apropriadamente identifica a coexistência entre fases. Na figura (3.25) vemos que todas as isotermas se cruzam em torno de $\bar{\rho} = 0.48(2)$ e $\mu = -2.000(5)\epsilon$, em excelente concordância com os resultados exatos para o modelo de gás de rede.

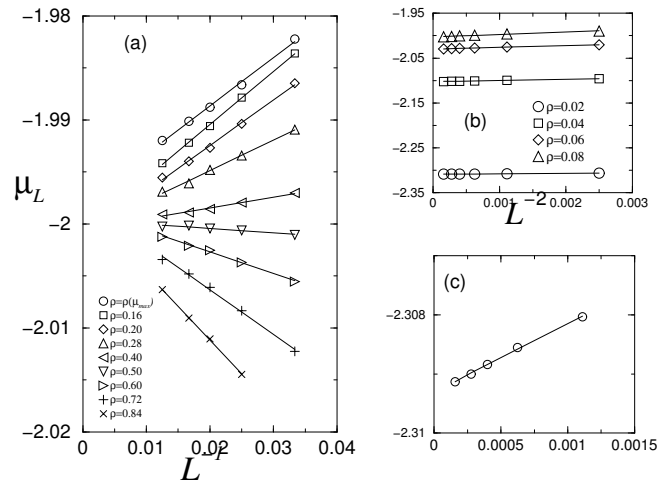


Figura 3.26: Dependência de μ_L com L^{-1} para diversos valores de ρ em (a), com L^{-2} em (b) e em (c) a mesma dependência para $\rho = 0.02$ no ensemble canônico considerando a temperatura $T = 0.54$.

Ensemble microcanônico

Para simularmos o modelo de gás de rede de no ensemble microcanônico, também consideramos uma rede quadrada com condições de contorno periódicas. O sistema foi simulado mantendo a energia total por sítio u e N estritamente constantes. Iniciamos as simulações partindo de uma condição inicial totalmente ordenada. Para o sistema alcançar o valor desejado de energia total, primeiramente consideramos apenas as trocas que aumentam a energia total do sistema. Quando o sistema alcançou o valor desejado de energia $U = uV$, a simulação é iniciada de fato e a partir deste ponto apenas os processos de salto que mantém constante a energia total do sistema são permitidos.

Quando o sistema alcançar o estado estacionário, as quantidades intensivas serão calculadas a partir da equação (3.69), cujos valores possíveis de $E = n\epsilon$ são $0\epsilon, \epsilon, 2\epsilon, \dots, 4\epsilon$.

Para simplificarmos a notação utilizada aqui, o lado direito da equação (3.69), será denominado R_n que é a razão entre a média dos número de

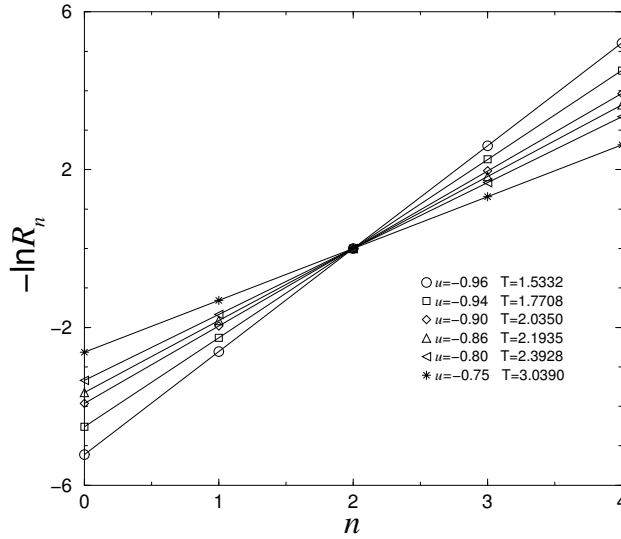


Figura 3.27: Negativo do logaritmo de R_n em função de n para vários valores de u numa rede quadrada de dimensão linear de $L = 60$ e $\rho = 0.5$. Baseado no gráfico da referência [41].

sítios vazios cuja energia dos primeiros vizinhos é $n\epsilon$ e a média do número de partículas cuja energia total dos seus primeiros vizinhos é $n\epsilon$.

Extraindo o logaritmo da equação (3.69), temos as seguintes expressões, dadas em unidades de ϵ e k_B por

$$-\ln R_n = \frac{n}{T} + \frac{\mu}{T}, \quad (3.73)$$

de forma que a temperatura T e o potencial químico μ podem ser obtidos a partir dos coeficientes angular e linear respectivamente da equação acima. Na figura abaixo, mostramos os resultados das simulações no ensemble microcanônico para o gás de rede considerando alguns valores da energia total por volume u e $\rho = 0.5$. Vemos que todas as curvas se cruzam no ponto $(2, 0)$, implicando da equação (3.73) que $\mu = -2\epsilon$ para todos os valores de temperatura. Se repetirmos esta análise para diferentes tamanhos de sistema L , vemos também um cruzamento no ponto $(2, 0)$ em concordância com o critério do cruzamento entre as isotermas de potencial químico no ensemble

canônico para $\rho = 0.5$. Entretanto, o cruzamento entre todas as curvas para todos os valores de u e L ocorre somente para $\rho = 0.5$ e por esta razão, o cruzamento entre as isotermas pode ser utilizado como um critério para identificação da região de coexistência de fases.

3.5.3 O gás de rede de duas espécies

Considere uma mistura de duas espécies A e B localizada numa rede quadrada de $V = L \times L$ sítios, sendo L a dimensão linear do sistema. Cada sítio i da rede pode estar ocupado por uma partícula do tipo A, estar vazio, ou ocupado por uma partícula do tipo B. A Hamiltoniana \mathcal{H} do sistema é dada por

$$\mathcal{H} = -\epsilon_{AA} \sum_{(i,j)} N_i^A N_j^A - \epsilon_{AB} \sum_{(i,j)} N_i^A N_j^B - \epsilon_{BA} \sum_{(i,j)} N_i^B N_j^A - \epsilon_{BB} \sum_{(i,j)} N_i^B N_j^B, \quad (3.74)$$

onde $N_i^{A(B)} = 1$ se o sítio i estiver ocupado por uma espécie A(B) e 0 se vazio. É possível escrever a Hamiltoniana acima numa representação de spins. Atribuindo as espécies A e B a variável de spin $\sigma_i = \pm 1$ e a ausência de uma partícula o valor $\sigma_i = 0$, podemos reescrever a Hamiltoniana acima da seguinte forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - K_1 \sum_{(i,j)} \sigma_i^2 \sigma_j^2 - K_2 \sum_{(i,j)} (\sigma_i \sigma_j^2 + \sigma_i^2 \sigma_j), \quad (3.75)$$

onde os parâmetros J, K_1, K_2 representam as energias de interação entre partículas localizadas nos sítios i e j estando relacionados com as energias de interação $\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$ e ϵ_{AB} através das fórmulas

$$J = (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB})/4, \quad (3.76)$$

$$K_1 = (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} + 2\epsilon_{AB})/4, \quad (3.77)$$

e

$$K_2 = (\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})/2. \quad (3.78)$$

No ensemble grande canônico, a probabilidade $P(\sigma)$ de uma dada configuração $\sigma \equiv (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_V)$ é dada por

$$P(\sigma) = \frac{1}{\Xi} \exp\{\beta[-\mathcal{H} + \mu_A \tilde{N}_A(\sigma) + \mu_B \tilde{N}_B(\sigma)]\}, \quad (3.79)$$

onde μ_A e μ_B são os potenciais químicos das espécies A e B com número total $\tilde{N}_A(\sigma)$ e $\tilde{N}_B(\sigma)$, respectivamente.

Podemos escrever a exponencial da grande função de partição em termos de combinações lineares do número total de espécies A e B através das expressões

$$\mathcal{M}(\sigma) = \sum_{i=1}^V \sigma_i = \tilde{N}_A(\sigma) - \tilde{N}_B(\sigma), \quad (3.80)$$

e

$$\mathcal{Q}(\sigma) = \sum_{i=1}^V \sigma_i^2 = \tilde{N}_A(\sigma) + \tilde{N}_B(\sigma). \quad (3.81)$$

Introduzindo os campos H e D que são combinações lineares dos potenciais químicos $\mu_A(\mu_B)$ das espécies A(B) temos

$$H = \frac{\mu_A - \mu_B}{2}, \quad (3.82)$$

e

$$-D = \frac{\mu_A + \mu_B}{2}. \quad (3.83)$$

Substituindo as expressões (3.80), (3.81), (3.82) e (3.83) na equação (3.79) temos

$$P(\sigma) = \frac{1}{\Xi} \exp\{-\beta[\mathcal{H}(\sigma) - H\mathcal{M}(\sigma) + D\mathcal{Q}(\sigma)]\}. \quad (3.84)$$

É bem conhecido [69] que o modelo de gás de rede composto de duas espécies A e B com “buracos” pode ser representado em termos de um modelo de spin-1. Na formulação do modelo de spins, os parâmetros H e D correspondem aos campos magnético e cristalino, respectivamente e os parâmetros de ordem $\langle \mathcal{M}(\sigma) \rangle$ e $\langle \mathcal{Q}(\sigma) \rangle$ correspondem à magnetização e o momento de quadrupolo, respectivamente. Daqui por diante, vamos utilizar a representação de spins com interpretação física em termos de moléculas.

Utilizando a mesma abordagem empregada na seção anterior, podemos obter relações que podem ser utilizadas com respeito aos ensembles que conservam o número total de partículas. Porém neste caso, há três tipos de transições que devemos considerar: $+1 \leftrightarrow 0$, $-1 \leftrightarrow 0$ e $+1 \leftrightarrow -1$. Para explicar como obter as fórmulas, vamos considerar primeiramente a transição $+1 \leftrightarrow 0$. Sendo $P(\sigma^i)$ a probabilidade do sistema estar na configuração $\sigma^i \equiv (\sigma_1, \sigma_2, \dots, 1 - \sigma_i^2, \dots, \sigma_V)$, a razão entre $P(\sigma)$ e $P(\sigma^i)$, para $\sigma_i = 1, 0$, pode ser escrita como

$$\frac{P(\sigma)}{P(\sigma^i)} = G_{1,0}(\sigma), \quad (3.85)$$

onde a função $G_{1,0}(\sigma)$ é dada por

$$\begin{aligned} G_{1,0}(\sigma) &= \exp\{\beta[(\sigma_i - 1 + \sigma_i^2)(\phi_i^1(\sigma) + H) \\ &+ (2\sigma_i^2 - 1)(\phi_i^2(\sigma) - D)]\}. \end{aligned} \quad (3.86)$$

Considerando agora a transição $-1 \leftrightarrow 0$, a razão entre $P(\sigma)$ e $P(\sigma^i)$, para $\sigma_i = -1, 0$ é dada por

$$\frac{P(\sigma)}{P(\sigma^i)} = G_{-1,0}(\sigma), \quad (3.87)$$

onde a função $G_{-1,0}(\sigma)$ é dada por

$$\begin{aligned} G_{-1,0}(\sigma) &= \exp\{\beta[(\sigma_i + 1 - \sigma_i^2)(\phi_i^1(\sigma) + H) \\ &+ (2\sigma_i^2 - 1)(\phi_i^2(\sigma) - D)]\}. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Analogamente, para a transição $-1 \leftrightarrow 1$, a razão entre $P(\sigma)$ e $P(\sigma^i)$, para $\sigma_i = -1, 1$ é dada por

$$\frac{P(\sigma)}{P(\sigma^i)} = G_{-1,1}(\sigma), \quad (3.89)$$

onde a função $G_{-1,1}(\sigma)$ é dada por

$$G_{-1,1}(\sigma) = \exp\{2\beta\sigma_i(\phi_i^1(\sigma) + H)\}. \quad (3.90)$$

Os termos $\phi_i^1(\sigma)$ and $\phi_i^2(\sigma)$ não dependem de σ_i ou σ_i^2 e são dados por

$$\phi_i^1(\sigma) = J \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} + K_2 \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}^2, \quad (3.91)$$

e

$$\phi_i^2(\sigma) = K_1 \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}^2 + K_2 \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}. \quad (3.92)$$

As somatórias acima são feita sobre os z primeiros vizinhos do sítio i . Novamente, para escrevermos a razão entre as taxas de transição $w_i(\sigma)$ e $w_i(\sigma^i)$ devemos lembrar que a condição do balanceamento detalhado deve ser satisfeita. Portanto, a razão entre as taxas é com respeito à transição $+1 \leftrightarrow 0$ é dada por

$$\frac{w(\sigma^i)}{w(\sigma)} = G_{1,0}(\sigma), \quad (3.93)$$

e analogamente o balanceamento detalhado deve ser satisfeito para as demais transições.

Para simplificarmos a notação, é conveniente utilizarmos as identidades

$$1 - \sigma_i^2 = \delta(\sigma_i, 0), \quad (3.94)$$

$$\frac{\sigma_i^2 + \sigma_i}{2} = \delta(\sigma_i, 1), \quad (3.95)$$

e

$$\frac{\sigma_i^2 - \sigma_i}{2} = \delta(\sigma_i, -1), \quad (3.96)$$

onde $\delta(\sigma_i, y)$ é a função delta de Kroneker.

Da mesma maneira que fizemos anteriormente vamos decompor a taxa de transição em dois subprocessos $k_a \omega_i^a(\sigma)$ e $k_c \omega_i^c(\sigma)$ que descrevem a aniquilação e criação de partículas do tipo A, respectivamente. Uma maneira de definir as taxas $k_a \omega_i^a(\sigma)$ e $k_c \omega_i^c(\sigma)$ é dada por

$$\omega_i^a(\sigma) = \delta(\sigma_i, 1) \quad k_a = 1, \quad (3.97)$$

e

$$\omega_i^c(\sigma) = \delta(\sigma_i, 0) e^{\beta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma))} \quad k_c = e^{\beta(H-D)}. \quad (3.98)$$

Utilizando a equação (3.30), obtemos a seguinte fórmula

$$e^{-\beta(H-D)} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0) e^{\beta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma))} \rangle_c}{\langle \delta(\sigma_i, 1) \rangle_c}. \quad (3.99)$$

Esta fórmula nos permite obter o potencial químico $\mu_A = H - D$ com relação ao ensemble em que o número de partículas é constante. Uma outra fórmula para a transição $+1 \leftrightarrow 0$ é obtida escolhendo as taxas de transição da seguinte forma

$$\omega_i^c(\sigma) = \delta(\sigma_i, 0) \quad k_c = 1, \quad (3.100)$$

e

$$\omega_i^a(\sigma) = \delta(\sigma_i, 1) e^{-\beta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma))} \quad k_c = e^{-\beta(H-D)}, \quad (3.101)$$

implicando na seguinte fórmula

$$e^{\beta(H-D)} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 1) e^{-\beta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma))} \rangle_c}{\langle \delta(\sigma_i, 0) \rangle_c}. \quad (3.102)$$

Realizando o mesmo procedimento para as demais transições, temos

$$\omega_i^a(\sigma) = \delta(\sigma_i, -1) \quad k_a = 1, \quad (3.103)$$

e

$$\omega_i^c(\sigma) = \delta(\sigma_i, 0) e^{-\beta(\phi_i^1(\sigma) - \phi_i^2(\sigma))} \quad k_c = e^{-\beta(H+D)}, \quad (3.104)$$

que implica na seguinte fórmula para a transição $-1 \leftrightarrow 0$

$$e^{\beta(H+D)} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0) e^{-\beta(\phi_i^1(\sigma) - \phi_i^2(\sigma))} \rangle_c}{\langle \delta(\sigma_i, -1) \rangle_c}. \quad (3.105)$$

Para a transição $-1 \leftrightarrow 1$, temos

$$\omega_i^a(\sigma) = \delta(\sigma_i, 1) \quad k_a = 1, \quad (3.106)$$

e

$$\omega_i^c(\sigma) = \delta(\sigma_i, -1) e^{2\beta\phi_i^1(\sigma)} \quad k_c = e^{2\beta H}, \quad (3.107)$$

implicando na seguinte fórmula

$$e^{-2\beta H} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, -1) e^{2\beta\phi_i^1(\sigma)} \rangle_c}{\langle \delta(\sigma_i, 1) \rangle_c}. \quad (3.108)$$

Outra classe de processos de salto são aqueles que mantêm a energia total do sistema inalterada. Eles podem ser realizados definindo as taxas escolha para as taxas de transição da seguinte forma,

$$\omega_i^a(\sigma) = \delta(\sigma_i, 1)\delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E) \quad k_a = 1, \quad (3.109)$$

e

$$\omega_i^c(\sigma) = \delta(\sigma_i, 0)e^{\beta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma))}\delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E) \quad k_c = e^{\beta(H-D)}, \quad (3.110)$$

sendo $\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma)$ é um dos valores possíveis de E . Esta escolha implica na seguinte fórmula para a transição $1 \leftrightarrow 0$

$$e^{-\beta(E+H-D)} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0)\delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E) \rangle_{\text{mc}}}{\langle \delta(\sigma_i, 1)\delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E) \rangle_{\text{mc}}}. \quad (3.111)$$

Para a transição $-1 \leftrightarrow 0$, podemos utilizar o mesmo raciocínio escolhendo as taxas de transição da seguinte maneira

$$\omega_i^a(\sigma) = \delta(\sigma_i, -1)\delta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma), E) \quad k_a = 1, \quad (3.112)$$

e

$$\omega_i^c(\sigma) = \delta(\sigma_i, 0)e^{\beta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma))}\delta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma), E) \quad k_c = e^{-\beta(H+D)}, \quad (3.113)$$

sendo $\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma)$ é um dos valores possíveis de E . Esta escolha implica na seguinte fórmula para a transição $-1 \leftrightarrow 0$

$$e^{\beta(-E+H+D)} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0)\delta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma), E) \rangle_{\text{mc}}}{\langle \delta(\sigma_i, -1)\delta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma), E) \rangle_{\text{mc}}}. \quad (3.114)$$

Finalmente, para a transição $-1 \leftrightarrow 1$, escolhemos as taxas de transição da seguinte maneira

$$\omega_i^a(\sigma) = \delta(\sigma_i, 1)\delta(\phi_i^1(\sigma), \bar{E}) \quad k_a = 1, \quad (3.115)$$

e

$$\omega_i^c(\sigma) = \delta(\sigma_i, -1)e^{2\beta\phi_i^1(\sigma)}\delta(\phi_i^1(\sigma), \bar{E}) \quad k_c = e^{2\beta H}, \quad (3.116)$$

onde $\phi_i^1(\sigma)$ é um dos valores possíveis de \bar{E} . Desta forma, temos a seguinte fórmula

$$e^{-2\beta(\bar{E}+H)} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, -1) \delta(\phi_i^1(\sigma), \bar{E}) \rangle_{\text{mc}}}{\langle \delta(\sigma_i, 1) \delta(\phi_i^1(\sigma), \bar{E}) \rangle_{\text{mc}}}. \quad (3.117)$$

As relações (3.111) e (3.117) nos permitem obter tanto a temperatura quanto os campos H e D com respeito ao ensemble que conserva a energia total do sistema e o número de partículas, ou seja, elas nos permitem determinar as quantidades intensivas com respeito ao ensemble microcanônico.

As fórmulas mostradas acima podem ser deduzidas de uma outra maneira, conforme mostrado no artigo publicado por mim [21] e será mostrado no Apêndice C.

3.5.4 Simulações numéricas

Realizamos simulações numéricas do modelo de gás de rede de duas espécies com buracos acima definido numa rede regular de volume V , cuja energia $\mathcal{H}(\sigma)$ é dada pela equação (3.75). Como um exemplo do método proposto aqui, consideraremos os valores para as energias de interação $K_1 = 3J$ e $K_2 = 0$ que correspondem ao caso simétrico entre as energias de interação entre partículas do tipo A e B, ou seja, temos que $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = 2\epsilon_{AB}$. O diagrama de fase desse modelo no plano $T \times D$ é bem conhecido e foi determinado por Houston e Berker [70] através de análises de campo médio. No regime de baixas temperaturas, uma transição de primeira ordem entre duas fases ferromagnéticas (como no modelo de Ising na ausência de campo magnético H em baixas temperaturas) e uma fase paramagnética (rica em buracos) ocorre em $D = 2z$. Aumentando a temperatura do sistema, novas estruturas de fase ocorrem, como uma linha de primeira ordem que termina num ponto crítico para $D > 2z$, e uma linha de transição de primeira ordem que se torna de segunda ordem para $D < 2z$, sendo que nesse caso, um ponto tricrítico separa as linhas de primeira ordem e de segunda ordem.

Ensemble canônico

Simulamos o modelo de mistura de gás de rede numa rede quadrada com condições periódicas de contorno. Consideramos aqui tamanhos de sistemas variando de $L = 20$ à $L = 90$ e utilizamos de 5×10^6 à 1×10^7 passos de Monte Carlo para o cálculo das quantidades apropriadas. As simulações foram realizadas mantendo-se M e Q constantes e consideramos em todas as simulações o valor $M = 0$. Isto implica que o número total de espécies A é igual ao número de espécies B . A simulação começa ao distribuirmos $N_A = (Q + M)/2$ e $N_B = (Q - M)/2$ partículas aleatoriamente sobre a rede. Consequentemente, o número total de buracos $V - Q$ fica especificado. Conforme mencionado anteriormente, cada uma das três transições é escolhida com igual probabilidade. Em seguida, dois sítios da rede correspondendo à transição escolhida são sorteados aleatoriamente. Estes sítios cambiam suas variáveis de ocupação obedecendo a seguinte taxa de transição

$$w = \min\{1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{H})\}, \quad (3.118)$$

onde $\Delta\mathcal{H}$ é o aumento da energia total do sistema depois da transição. É importante observarmos que esta taxa de transição satisfaz à condição de balanceamento detalhado.

Conforme já mencionamos anteriormente, um dos objetivos está na obtenção das fórmulas apropriadas. Outro objetivo consiste em estudar a região de coexistência entre as fases. Descreveremos aqui três métodos que podem ser utilizados para determinação das linhas de coexistência entre as fases.

O primeiro critério considerado aqui consiste em determinar a transição de fase a partir de análises do calor específico. O calor específico $C_{q,m}$, mantendo $q \equiv Q/V$ e $m \equiv M/V$ constantes, se relaciona com a energia total $U = \langle\mathcal{H}\rangle_c$ por meio da relação

$$C_{q,m} = \frac{1}{Vk_B T^2} [\langle\mathcal{H}^2\rangle_c - \langle\mathcal{H}\rangle_c^2]. \quad (3.119)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Na figura 3.28, mostramos o comportamento do calor específico $C_{q,m}$ em função da temperatura T para diversos

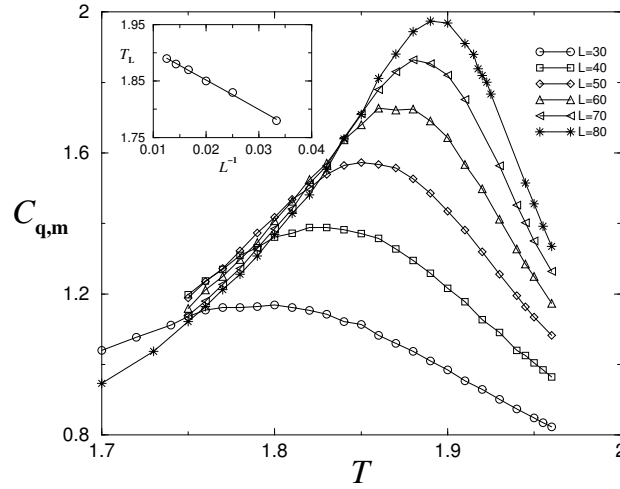


Figura 3.28: Calor específico $C_{q,m}$ em função da temperatura T para diversos valores de L no ensemble canônico. No “inset”, temos a dependência da temperatura T_L que caracteriza o máximo no calor específico em função de L^{-1} .

tamanhos de rede.

Sobre a condição de potencial químico constante, o calor específico apresenta uma singularidade do tipo função delta na transição. Isto é o que acontece em transições de primeira ordem entre duas fases homogêneas. No presente caso, no qual as densidades m e q são constantes, não há discontinuidade na entropia no cruzamento da região da coexistência entre três fases, para uma fase gasosa (pobre em moléculas) no limite de baixos valores de q , ou para uma coexistência entre duas fases líquidas (ricas em moléculas A e B), no limite de altos valores de q , e portanto o calor específico não diverge quando $L \rightarrow \infty$.

No primeiro caso (transição de primeira ordem sobre a condição de potencial químico constante), a dependência com o tamanho finito do sistema é bem conhecida [72], cuja diferença entre a temperatura T_L nas qual se observa um máximo no calor específico e a temperatura da transição de fase

T_0^* no limite termodinâmico, decai como L^{-2} [60, 71, 72] e o máximo do calor específico escala com o volume do sistema. O comportamento de escala com o volume está relacionado a distribuição de energia ser aproximada por duas gaussianas separadas por um mínimo da distribuição de probabilidades, próximo da coexistência de fases.

Nossos dados mostram que a diferença $T_L - T_0^*$ decai como L^{-1} , como pode ser visto no “inset” da figura 3.28. Utilizando esta relação, obtemos a temperatura extrapolada $T_0^* = 1.956(3)$.

Um argumento usado por Shida e Henriques [40] para justificar um comportamento de escala diferente, é que neste caso, a distribuição de probabilidades da energia é descrita por uma única gaussiana, exceto no limite de concentrações de moléculas muito baixas, devido ao fato do *cluster* de partículas ser muito pequeno, de modo que as flutuações na energia levam o sistema para “dentro” e “fora” da região de coexistência.

A fim de compararmos os resultados obtidos aqui, com resultados provenientes de outras técnicas [71], verificamos a dependência dos potenciais químicos H e D com o tamanho do sistema considerando a temperatura extrapolada acima. Aumentando o sistema, H e D exibem também uma dependência com o inverso do tamanho linear do sistema, quando $L \rightarrow \infty$, $H = 0$ e $D = 7.998(2)$. Estes valores estão em excelente concordância com os valores $H = 0$ e $D = 8.0001(1)$, provenientes de simulações no ensemble grande canônico por meio de um algoritmo de *cluster* [71].

O segundo método de determinação das fronteiras de fase consiste em analisarmos isotermas do potencial químico $D - H$ em função q , conforme mostrado na figura 3.29. Em analogia ao comportamento observado nas isotermas de potencial químico para o modelo de gás de rede, as isotermas de $D - H$ também exibem laços, mesmo para valores suficientemente grandes de L . O desvio do valor máximo (ou mínimo) de D_m^* em relação ao seu valor assintótico D_0^* também obedece a equação (3.72), em concordância com as predições de Hill [73]. Uma relação análoga para a diferença de potenciais

químicos H_m^* também pode ser utilizada. Temos então os valores assintóticos $D_0^* = 8.0008(3)$ e $H_0 = 0.001(1)$, que estão em excelente concordância com os valores $H = 0$ e $D_0^* = 8.0001(1)$, provenientes de simulações numéricas utilizando um algoritmo de *cluster* [71]. Nossos dados mostram, que não apenas os valores mínimo e máximo de $D_L^* - H_L^*$ obedecem à equação (3.72), mas também todos os valores dentro da região de coexistência entre as fases, como mostrado na figura 3.30. Todos os valores extrapolados de D_0^* dão valores consistentes com 8.0008(3). Para valores altos de q fora da coexistência entre as três fases, o desvio de D em relação ao seu valor assintótico também é proporcional à L^{-1} . Isto pode ser entendido pelo fato de duas fases (ricas em espécies A e B) coexistirem e portanto, os efeitos de interface estão presentes. Para valores menores de q , fora da região de coexistência, o desvio de $(D_L^* - H_L^*)$ com relação ao seu valor assintótico é proporcional à L^{-2} , como mostrado na parte (c) da figura 3.30.

O terceiro critério que utilizamos para identificar a transição de fase pelo ponto de cruzamento entre as isotermas de potencial químico para diferentes tamanho de sistema, como mostrado na figura 3.29. Podemos ver, da figura 3.29, que todas as curvas se cruzam em torno de $D = 8.0$, mais precisamente em $D = 8.000(2)$. Conforme será mostrado no apêndice, o ponto de cruzamento independe do tamanho do sistema e adequadamente identifica a coexistência entre fases. O valor de D_0^* obtido por este critério concorda muito bem com os demais critérios acima. Sejam q_{gas} e q_{liq} as densidades das fases pobre e ricas em espécies do tipo A e B. O valor \bar{q} , no qual as isotermas se cruzam, a fração

$$\alpha = \frac{\bar{q} - q_{\text{gas}}}{q_{\text{liq}} - q_{\text{gas}}}, \quad (3.120)$$

é igual à 0.65(1). O cruzamento entre as isotermas de q versus D é também observado em simulações que geram um ensemble grande canônico, por meio de um algoritmo de *cluster* [71], cujo ponto de coexistência entre as fases é $D_0^* = 8.0$ e $\alpha = 2/3$. Embora o ponto de cruzamento ocorra no mesmo ponto para ambos os ensembles, o comportamento das isotermas são muito diferen-

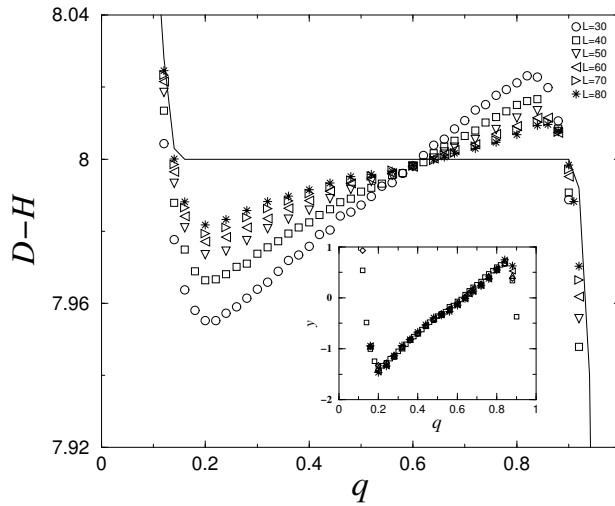


Figura 3.29: Isotermas do campo $D - H$ em função de q para diversos tamanhos de rede para $T = 1.955$. A linha contínua é uma extrapolação para $L \rightarrow \infty$. No “inset”, mostramos o colapso dos dados considerando a quantidade $y = (D_L^* - D_0^*)L$.

tes. Enquanto no ensemble canônico, as isotermas de potencial químico apresentam laços, como mostrado nas figuras 3.29, no ensemble grande canônico estas são funções monotônicas [71]. É claro que, no limite termodinâmico, as isotermas com laços, obtidas a partir do ensemble canônico, e as isotermas obtidas do ensemble grande canônico reduzem-se à uma única curva no ponto de cruzamento. Se utilizarmos algoritmos locais, do tipo Metropolis, para gerarmos um ensemble grande-canônico, não haverá cruzamento entre as isotermas, devido à presença de histerese [71].

Ensemble microcanônico

Para simularmos a mistura de gás de rede de duas espécies com buracos no ensemble microcanônico, também consideramos uma rede quadrada com condições de contorno periódicas. O sistema foi simulado mantendo a energia total por volume u , N_A e N_B estritamente constantes. Iniciamos as

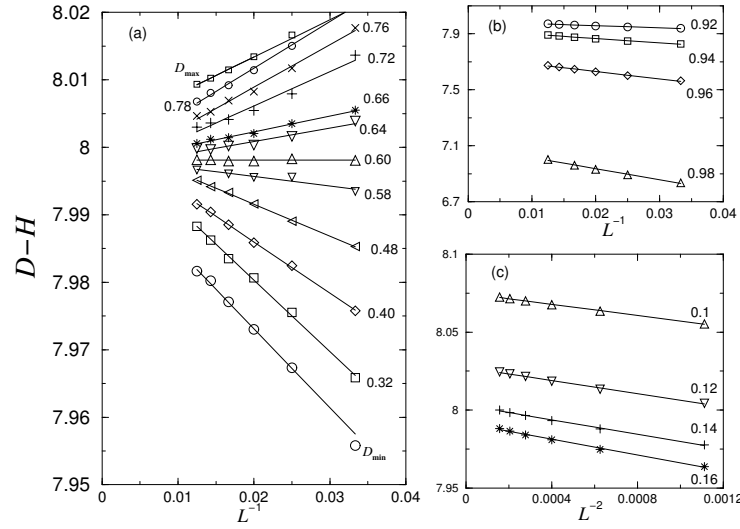


Figura 3.30: Dependência de $D - H$ com o inverso da dimensão linear L em (a) e (b) e com L^{-2} em (c) para $T = 1.955$ e diversos valores de q no ensemble canônico.

simulações partindo de uma condição inicial totalmente ordenada. Para o sistema alcançar o valor desejado de energia total, primeiramente consideramos apenas as trocas que aumentam a energia total do sistema. Quando o sistema alcançou o valor desejado de energia u , a simulação é iniciada de fato e a partir deste ponto apenas os processos de salto que mantém constante a energia total do sistema são permitidos.

Quando o sistema alcançar o estado estacionário, as quantidades intensivas serão calculadas a partir das equações (3.111) e (3.117). Vamos utilizar os mesmos valores de K_1 e K_2 da seção anterior. Para esse conjunto de valores de K_1 e K_2 , os valores de E e \bar{E} são dados por $J \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} + 3J \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}^2$ e $J \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}$, respectivamente, cujos valores possíveis são $0, 2J, 4J, \dots, 16J$, para E , e $-4J, -3J, \dots, 3J, 4J$, para \bar{E} .

Para simplificarmos a notação utilizada aqui, o lado direito das equações (3.111) e (3.117), serão denominados $1/R_1$ e $1/R_2$, sendo R_1 a razão entre a média dos número de sítios vazios cuja energia dos primeiros vizinhos é nJ

e a média do número de partículas da espécie A (+1) cuja energia total dos seus primeiros vizinhos é nJ , enquanto R_2 é a razão entre o número médio de partículas da espécie B (-1) cuja energia total dos primeiros vizinhos é $\bar{n}J$ e o número médio de partículas da espécie A (-1) cuja energia total dos primeiros vizinhos é $\bar{n}J$.

Extraindo o logaritmo das equações (3.111) e (3.117), temos as seguintes expressões, dadas em unidades de J e k_B por

$$\ln R_1 = \frac{n}{T} + \frac{H - D}{T}, \quad (3.121)$$

e

$$\ln R_2 = \frac{2n}{T} + \frac{2H}{T}. \quad (3.122)$$

Nas figuras 3.32 e 3.31, temos um gráfico log-log de R_1 e R_2 para diferentes valores de n . A excelente qualidade dos dados confirmam que as quantidades $\ln R_1$ e $\ln R_2$ são lineares em n , como esperado. Do ajuste linear, obtivemos T e D , cujas quantidades foram calculadas numa rede de tamanho $L = 60$ e consideramos aqui os valores $m = 0$ e $q = 2/3$.

Vemos que todas as curvas se interceptam no ponto $(0, 0)$ e $(8, 0)$. Isto implica, das equações (3.121) e (3.122), que $D = 8$ e $H = 0$ independentemente da temperatura. Verificamos também que independentemente do tamanho do sistema, as curvas se cruzam em $(8, 0)$, em concordância com os resultados provenientes do ensemble canônico. A independência de D com o tamanho do sistema em $q = 2/3$ no ensemble microcanônico concorda com o terceiro critério mostrado anteriormente. Ressaltamos que, para valores de $q \neq 2/3$, as curvas de R_1 não se cruzam mais num único ponto, como pode ser visto na figura 3.33.

Para traçarmos uma comparação entre os ensembles canônico e microcanônico, mostramos na figura 3.35, a energia total por volume u em função da temperatura T para os mesmos valores de L , m e q considerados nos gráficos acima. Os dados revelam uma excelente concordância entre os ensembles, mesmo para tamanhos de rede não tão grandes. Por exemplo, si-

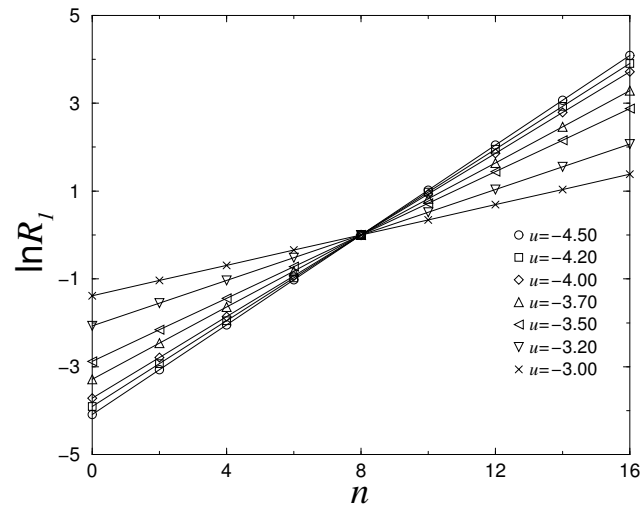


Figura 3.31: Logaritmo de R_1 em função de n para vários valores de u para uma rede quadrada de dimensão linear de $L = 90$, para os valores $m = 0$ e $q = 2/3$.

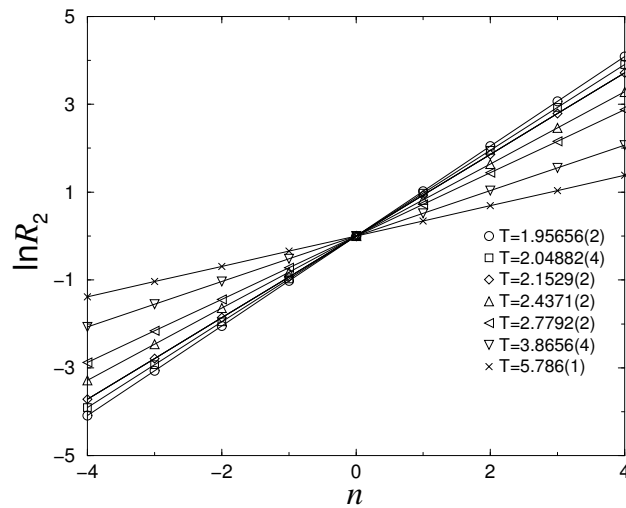


Figura 3.32: Logaritmo de R_2 em função de n para vários valores de u para uma rede quadrada de dimensão linear de $L = 90$, para os valores $m = 0$ e $q = 2/3$.

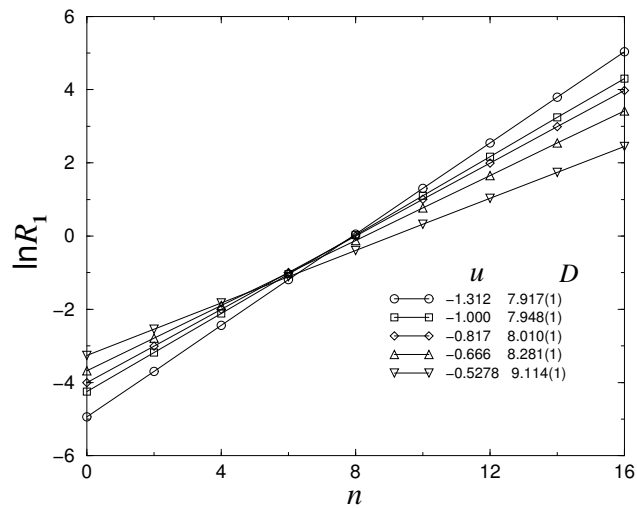


Figura 3.33: Logaritmo de R_1 em função de n para vários valores de u para uma rede quadrada de dimensão linear de $L = 60$, para os valores $m = 0$ e $q = 0.2$.

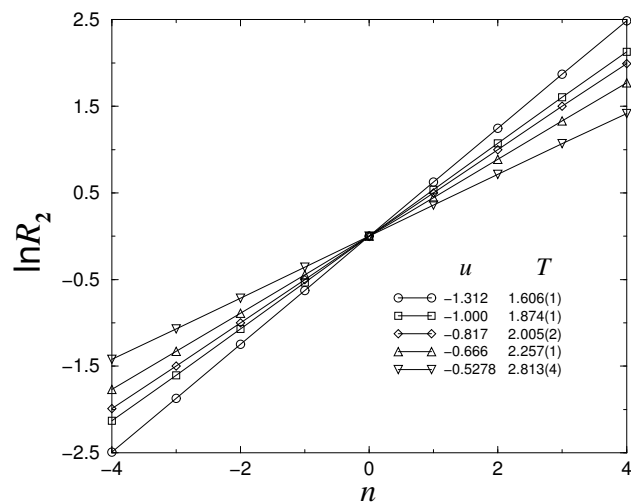


Figura 3.34: Logaritmo de R_2 em função de n para vários valores de u para uma rede quadrada de dimensão linear de $L = 60$, para os valores $m = 0$ e $q = 0.2$.

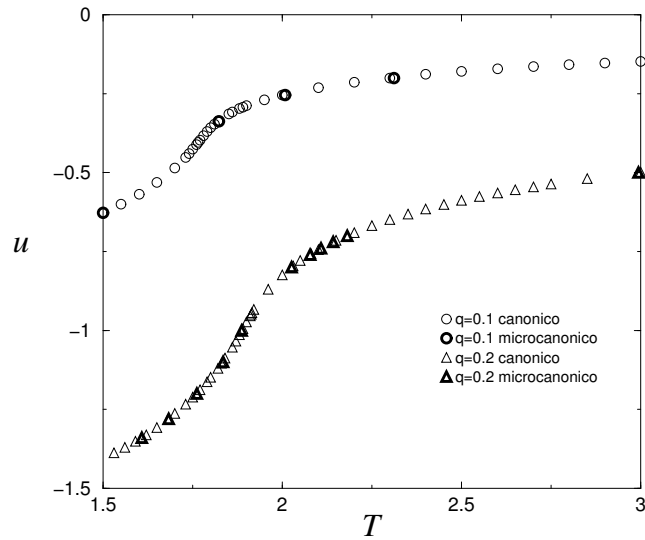


Figura 3.35: Comparação entre os ensembles canônico e microcanônico, considerando uma rede quadrada de $L = 80$ para $m = 0$ e $q = 0.1$ (triângulos) e $q = 0.2$ (círculos).

mulando o ensemble canônico para os valores fixos de $m = 0$, $q = 0.2$ e $T = 1.800$, obtivemos a o valor de energia média dado por $\bar{u} = -1.1106(6)$. Considerando o ensemble microcanônico para a seguinte energia total por volume $u = -1.11056$ obtivemos a temperatura média $\bar{T} = 1.801(1)$. Pequenas discrepâncias entre os resultados são devido à efeitos de tamanho finito do sistema.

Outra comparação entre os ensembles é feita ao mostrarmos as isotermas de $D \times q$ para diferentes temperaturas, conforme pode ser visto na figura 3.36. No regime de baixas temperaturas, as isotermas D versus q calculadas no ensemble microcanônico também exibem laços.

Simulações no ensemble microcanônico são também afetadas pelo efeitos de tamanho finito. Para verificarmos a dependência das gradezas intensivas com o tamanho do sistema L , mostramos na figura 3.37 o comportamento da temperatura T_L calculada para um determinado valor de L em função de

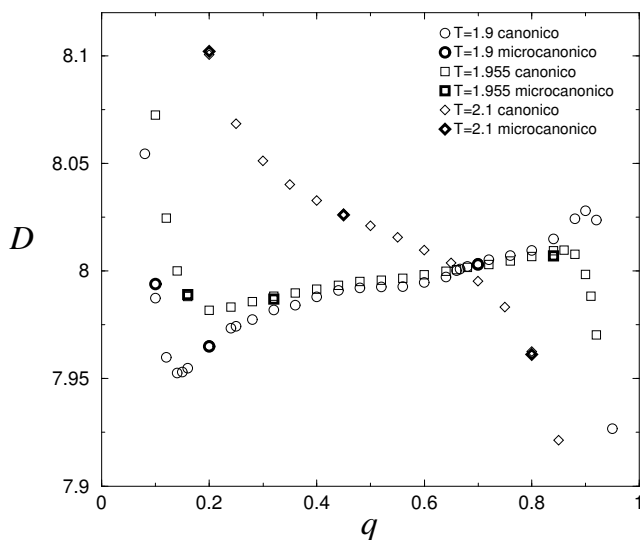


Figura 3.36: Comparação entre os ensembles canônico e microcanônico para as isotermas de D em função de q . para diferentes temperatures. Também consideramos aqui $L = 80$.

L^{-1} e L^{-2} considerando diversos valores de u para $q = 0.2$. Abaixo de T_0^* (obtido das simulações no ensemble canônico), o desvio T_L em relação ao seu valor assintótico decai como L^{-1} , enquanto que acima de T_0^* , a diferença é proporcional à L^{-2} .

Para finalizarmos, mostramos que a teoria dos ensembles para sistemas fora do equilíbrio apresentada ao longo deste capítulo também pode ser estendida para descrever e sistemas em equilíbrio termodinâmico. Além disso, apresentamos um estudo detalhado de como analisar os resultados provenientes das simulações nestes ensembles. Ressaltamos novamente que tanto o ensemble canônico quanto o ensemble microcanônico apresentados aqui são válidos para quaisquer valores de J , K_1 e K_2 .

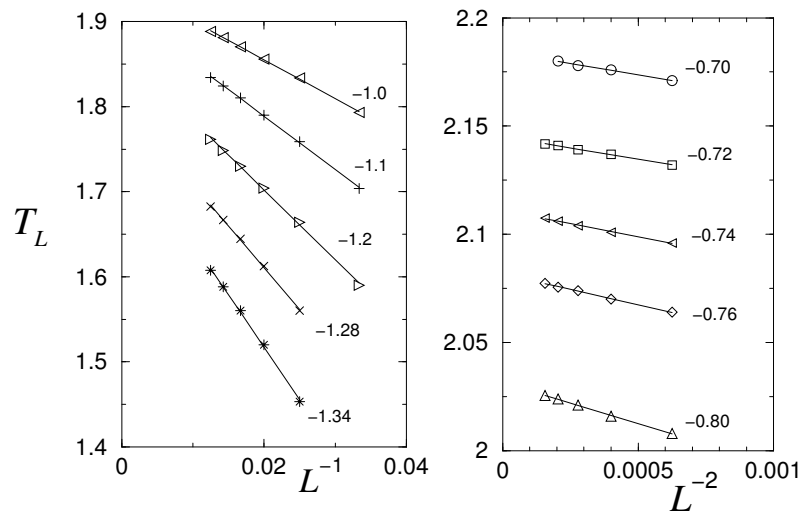


Figura 3.37: Dependência de T_L com o tamanho finito do sistema L considerando $q = 0.2$ e diversos valores de u no ensemble microcanônico. No primeiro e segundo gráfico, mostramos o comportamento de T_L versus L^{-1} e L^{-2} , respectivamente.

Capítulo 4

Expansão em série

Assim como na mecânica estatística de Gibbs, na mecânica estatística de não equilíbrio são poucos os casos em que a solução exata de um modelo é possível. Desta forma, o desenvolvimento de diferentes técnicas que aproximem cada vez mais da solução verdadeira do problema em questão é sempre desejável.

Nos últimos anos, uma variedade de técnicas têm sido empregadas com considerável sucesso para os processos fora do equilíbrio. Por exemplo, o processo de contato, que é o processo irreversível com estado absorvente mais estudado na literatura, tem sido estudado por diversas técnicas como simulações numéricas [4], mudança de ensemble [18, 39, 20], expansão em série [13], formulação contínua em termos de uma equação de Langevin [14, 15], grupo de renormalização [16] e outros. No entanto, para outros processos com mecanismos de interação mais complexos, a maioria dos resultados ainda provém de simulações numéricas. A maior importância na utilização de outras técnicas se dá principalmente no estudo de sistemas onde as simulações numéricas não conseguem fornecer resultados suficientemente satisfatórios. Uma situação que ilustra isso é no estudo de pilhas de areia unidimensionais, onde há uma enorme controvérsia na literatura quanto a sua classe de universalidade. Diversos trabalhos [74, 75, 76, 77] sugerem uma nova e única classe de universalidade para esses processos. Entretanto, recentemente esses mo-

delos tem sido revisitados [79] e um novo conjunto de expoentes críticos tem sido encontrado. Salientamos aqui, que o desenvolvimento de formulações analíticas para esses modelos poderia ser útil na de elucidação dessa controvérsia nos resultados.

A proposta deste capítulo é estudar pela técnica da expansão em série uma classe de processos estocásticos cujos mecanismos de interação envolvem múltiplas partículas. Como exemplo, consideraremos aqui dois processos estocásticos que foram estudados no capítulo anterior, no ensemble em que o número de partículas é constante: O processo de contato de criação pares (PCCP) e o processo de contato de criação por trincas (PCCT). Além disso, consideraremos uma variante do processo de criação por pares, denominado de APCCP para mostrarmos que o método adotado é capaz de fornecer bons resultados para outros modelos. Concentrar-nos-emos nas expansões subcríticas, que têm sido menos estudadas ao longo dos últimos anos. Primeiramente, à título de ilustração, reproduziremos os resultados já disponíveis na literatura para o processo de contato [13, 78]. Em seguida, desenvolveremos dois tipos de expansão em série para os modelos cujos mecanismos de interação envolvem múltiplas partículas. Mostraremos que os resultados provenientes da análise das séries nos fornecem as melhores estimativas para o ponto crítico desses modelos.

4.1 Expansão em série para o processo de contato

Considere uma rede unidimensional com N sítios. Conforme mostrado nos capítulos anteriores, a evolução temporal da probabilidade de uma dada configuração $P(\eta, t)$ para os processos estocásticos markovianos é governada pela equação mestra

$$\frac{d}{dt}P(\eta, t) = \sum_i^N \{w_i(\eta^i)P(\eta^i, t) - w_i(\eta)P(\eta, t)\}, \quad (4.1)$$

sendo as configurações η e η^i definidas por $\eta \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N)$ e $\eta^i \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, 1 - \eta_i, \dots, \eta_N)$. Também foi mostrado anteriormente que a taxa $w_i(\eta)$ pode ser decomposta em duas partes

$$w_i(\eta) = w_i^a(\eta) + w_i^c(\eta), \quad (4.2)$$

onde as taxas $w_i^a(\eta)$ e $w_i^c(\eta)$ descrevem os subprocessos de aniquilação e criação catalítica de partículas, respectivamente. Para o processo de contato $w_i^a(\eta)$ e $w_i^c(\eta)$ são dadas respectivamente por

$$w_i^a(\eta) = \eta_i, \quad (4.3)$$

e

$$w_i^c(\eta) = \frac{\lambda}{2}(1 - \eta_i)(\eta_{i+1} + \eta_{i-1}). \quad (4.4)$$

Antes de desenvolvermos as expansões em série, é conveniente escrevermos a equação mestra dentro de um formalismo de operadores. No caso do processo de contato e modelos relacionados, em que um dado sítio i é vazio ou ocupado por uma partícula, podemos atribuir os estados $|\eta_i\rangle$ que assumem os valores $|\eta_i\rangle = |\circ\rangle$ ou $|\eta_i\rangle = |\bullet\rangle$, quando o sítio estiver vazio ou ocupado por uma partícula, respectivamente. Podemos definir operadores de criação e aniquilação de partículas, definidos da seguinte maneira

$$A_i^+|\eta_i\rangle = (1 - \eta_i)|1 - \eta_i\rangle, \quad (4.5)$$

e

$$A_i|\eta_i\rangle = \eta_i|1 - \eta_i\rangle, \quad (4.6)$$

onde eles satisfazem a propriedade “fermiônica” $A_i^+ A_i + A_i A_i^+ = 1$. Introduzindo o vetor estado definido por

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\eta} P(\eta, t)|\eta\rangle, \quad (4.7)$$

onde $|\eta\rangle = \prod_{i=1}^N |\eta_i\rangle = |\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N\rangle$ é uma configuração do sistema definida pelo produto direto dos vetores da base considerada definindo de modo

a satisfazer a condição de ortonormalidade $\langle \eta' | \eta \rangle = \prod_i \delta_{n_i, n'_i}$. Substituindo a equações (4.7) na equação mestra acima e utilizando as definições dos operadores de criação e aniquilação de partículas acima, a evolução temporal do vetor estado é dada por

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = W |\Psi(t)\rangle, \quad (4.8)$$

onde o operador W é composto de duas partes dadas por

$$W = W_0 + \lambda V, \quad (4.9)$$

sendo W_0 e V dados por

$$W_0 = \sum_i (A_i - A_i^+ A_i), \quad (4.10)$$

e

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (A_i^+ - A_i A_i^+) (n_{i-1} + n_{i+1}). \quad (4.11)$$

Note que cada termo de W_0 descreve a parte não interagente da equação (4.8), enquanto V descreve a interação de um sítio i com seus primeiros vizinhos. Cada termo W_{0i} possui o seguinte conjunto de autovetores à direita e a esquerda

$$|0\rangle \equiv |\circ\rangle, \quad \langle 0| \equiv \langle \circ| + \langle \bullet|, \quad (4.12)$$

com autovalor $\Lambda_0 = 0$ e

$$|1\rangle \equiv -|\circ\rangle + |\bullet\rangle, \quad \langle 1| \equiv \langle \bullet|, \quad (4.13)$$

com autovetor $\Lambda_1 = -1$. É importante lembrar que o vetor $\langle \quad | \equiv \sum_\eta \langle \eta|$ é o vetor projeção em todos os estados possíveis, também chamado de vetor referência que satisfaz a condição $\langle \quad | \Psi(t)\rangle = 1$.

Seja $|\psi\rangle$ a solução estacionária da equação (4.8). Levantando a hipótese de que o vetor $|\psi\rangle$ pode ser desenvolvido em série de potências de λ , ou seja,

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_{\ell=1}^{\infty} \lambda^\ell |\psi_\ell\rangle, \quad (4.14)$$

onde $|\psi_0\rangle$ é a solução estacionária do termo não interagente W_0 satisfazendo a equação

$$W_0|\psi_0\rangle = 0. \quad (4.15)$$

Conforme mostrado na seção 2.4, os vetores $|\psi_\ell\rangle$ podem ser gerados recursivamente a partir do estado inicial $|\psi_0\rangle$, cuja a solução estacionária $(W_0 + \lambda V)|\psi\rangle = 0$ é dada por

$$|\psi_\ell\rangle = -\lambda R V |\psi_{\ell-1}\rangle, \quad (4.16)$$

onde o operador R é o operador inverso de W_0 no subspaço dos vetores com autovalores não nulos. Ou seja, R é definido por

$$R = \sum_{n(\neq 0)} |\phi_n\rangle \frac{1}{\Lambda_n} \langle \bar{\phi}_n|, \quad (4.17)$$

onde $|\phi_n\rangle$ e $\langle \bar{\phi}_n|$ são os autovetores de W_0 à direita e a esquerda, respectivamente com autovalor Λ_n .

Como a criação de partículas é catalítica, se partirmos do estado inicial $|\psi_0\rangle$, que corresponde à solução estacionária da parte não interagente de W , todos os termos seguintes da série serão nulos. Entretanto, há algumas maneiras de contornar esse problema. Por exemplo, Jensen e Dickman [13, 80] desenvolveram expansões em série supercríticas e subcríticas para o processo de contato partindo de um único sítio i ocupado por uma partícula, em analogia quando realizamos simulações dependentes do tempo com o intuito de localizar o ponto crítico a partir do espalhamento de partículas em relação à uma configuração inicial próxima ao estado absorvente. Ainda no processo de contato, de Oliveira [78] desenvolveu três tipos distintos de expansões em série. Um primeiro tipo consiste em criar espontaneamente um sítio na origem com uma pequena probabilidade q . No segundo tipo, o sítio da origem é permanentemente ocupado por uma partícula, enquanto que o terceiro tipo proíbe o último sítio do sistema ocupado por uma partícula de “morrer”. A necessidade de se introduzir pequenas modificações em sistemas com estados absorventes tem sido reportado por Tomé e de Oliveira [81] num estudo

para o processo de contato através de simulações numéricas, usando a mesma consideração de proibirmos a última partícula do sistema de ser aniquilada.

4.1.1 Expansão perturbativa subcrítica do tipo 1

Conforme mencionado acima, a primeira modificação feita por de Oliveira [78] e que será reproduzida aqui, consiste em criar espontaneamente uma partícula na origem $i = 0$ com uma pequena probabilidade q . Isto é feito ao mudarmos a taxa de aniquilação referente à esse sítio $w_0^a(\eta)$ para

$$w_0^a(\eta) = (1 - q)\eta_0 + q(1 - \eta_0). \quad (4.18)$$

Como q é uma quantidade muito pequena, isso nos assegura do sistema estar próximo ao estado absorvente. Esta modificação leva a seguinte mudança no operador W_0

$$W_0 = \sum_{i(i \neq 0)} W_{0i} + q(S_{00} - W_{00}). \quad (4.19)$$

O estado estacionário $|\phi_0\rangle$ com a modificação é dado por

$$|\phi_0\rangle = |.0.\rangle + q|.1.\rangle, \quad (4.20)$$

onde todos os sítios antes e depois do símbolo “.” são vazios. Portanto, o estado estacionário agora é dado por

$$|\psi\rangle = |.0.\rangle + q|.1.\rangle + \sum_{\ell=1}^{\infty} (-\lambda RV)^\ell |.1.\rangle. \quad (4.21)$$

É importante frisar que embora a transformação em W_0 feita acima irá causar uma mudança no operador R , apenas os termos de ordem zero em q , irão contribuir na expressão do vetor $|\psi\rangle$, uma vez que desejamos realizar as expansões até a primeira ordem em q .

Dessa forma, as primeiras ordens da expansão para o vetor $|\psi_\ell\rangle$ na base dos autovetores de W_0 , são dadas por

$$|\psi_1\rangle = q\{|.1.\rangle + \frac{1}{2}|.11.\rangle\}, \quad (4.22)$$

e

$$|\psi_2\rangle = q\left\{\frac{1}{2}|\cdot 1\rangle + \frac{1}{4}|\cdot 11\rangle + \frac{1}{4}|\cdot 101\rangle + \frac{1}{6}|\cdot 111\rangle\right\}, \quad (4.23)$$

onde assumimos a invariância translacional do sistema, por exemplo $|\cdot 01\rangle = |\cdot 1\rangle$.

Os vetores obtidos acima são idênticos aqueles determinados por Jensen e Dickman [13] através da transformada de Laplace $|\tilde{\Psi}(s)\rangle$ do vetor estado $|\Psi(t)\rangle$ no regime subcrítico através da equação

$$|\tilde{\Psi}(s)\rangle = \int_0^\infty e^{-st}|\Psi(t)\rangle dt = \int_0^\infty e^{-(s-W)t}|\Psi(0)\rangle dt. \quad (4.24)$$

Efetuada a integração temos então

$$|\tilde{\Psi}(s)\rangle = \frac{1}{T - \lambda V}|\Psi(0)\rangle, \quad (4.25)$$

onde $T \equiv s - W_0$ e $|\Psi(0)\rangle$ é o vetor $|\Psi(t)\rangle$ no instante $t = 0$. Antes de verificarmos a equivalência entre as expansões, é necessário expandirmos a expressão acima de maneira adequada. Utilizando a expansão em série de potências de λ , temos que

$$\frac{1}{T - \lambda T^{-1}V} = \sum_{n=0}^{\infty} T^{-(n+1)}(\lambda V)^n. \quad (4.26)$$

Assumindo que o vetor $|\tilde{\Psi}(s)\rangle$ possa ser expandido em séries de potência de λ , temos que,

$$|\tilde{\Psi}(s)\rangle = |\tilde{\Psi}_0\rangle + \lambda|\tilde{\Psi}_1\rangle + \lambda^2|\tilde{\Psi}_2\rangle + \dots \quad (4.27)$$

Identificando cada termo da equação acima com a equação (4.26), temos

$$|\tilde{\Psi}_0\rangle = (s - W_0)^{-1}|\Psi(0)\rangle, \quad (4.28)$$

e

$$|\tilde{\Psi}_\ell\rangle = (s - W_0)^{-1}V|\tilde{\Psi}_{\ell-1}\rangle, \quad (4.29)$$

onde $|\Psi(0)\rangle = |\bullet\rangle$ denota a configuração inicial com uma única partícula para o processo de contato.

Para verificarmos essa equivalência, considere primeiramente o desenvolvimento da expressão (4.28) em série de potências

$$(s - W_0)^{-1} = \frac{I}{s} + \frac{W_0}{s^2} + \frac{W_0^2}{s^3} + \dots \quad (4.30)$$

Escrevendo $|\Psi(0)\rangle$ em termos dos autovetores de W_0 , os vetores $|\tilde{\Psi}_0\rangle$ e $|\tilde{\Psi}_1\rangle$ são dados por

$$|\tilde{\Psi}_0\rangle = \frac{1}{s}|.0.\rangle + s_1|.1.\rangle, \quad (4.31)$$

e

$$|\tilde{\Psi}_1\rangle = s_1(s_1|.1.\rangle + s_2|.11.\rangle), \quad (4.32)$$

onde $s_r = 1/(s + r)$. Quando $s \rightarrow 0$, as expressões acima se tornam equivalentes àquelas determinada pelas equações (4.20) e (4.22), onde temos a relação $|\psi\rangle = q|\tilde{\Psi}(q)\rangle$.

Aumentando-se a ordem da expansão, vai se tornando impossível calcularmos todos os vetores “na mão”. Entretanto, as regras de interação nos permitem construir um algoritmo computacional que determina em cada ordem da expansão as configurações resultantes e seus respectivos coeficientes. Cada configuração pode ser expressa em termos de um número binário dado por $\eta_1 + \eta_2 2 + \eta_3 2^2 + \dots$ que representa uma dada configuração $|\eta\rangle$. Por exemplo, o número binário 1101 corresponde à configuração $|.1101.\rangle$; desta forma, precisamos apenas armazenar o valor do coeficiente 1101. Utilizando este procedimento, é possível determinarmos os coeficientes de todas as configurações resultantes até a 27ª ordem em λ para o processo de contato.

A partir da expansão em série do vetor $|\psi\rangle$, é possível determinarmos diversas quantidades, como a probabilidade de sobrevivência, número total de partículas, função de correlação e outros. A probabilidade de sobrevivência P e o número total de partículas N são definidos por

$$P = 1 - \langle . \circ . | \psi \rangle, \quad (4.33)$$

e

$$N = \langle \quad | \sum_i n_i | \psi \rangle, \quad (4.34)$$

onde $\langle \cdot \circ \cdot \rangle$ e $\langle \cdot | \cdot \rangle$ são o vácuo e o estado de referência, respectivamente.

Uma vez obtida a expansão em série para uma determinada quantidade é necessário saber o expoente crítico a ser determinado por ela. Assim, qual é o expoente crítico a ser obtido com a expansão de cada grandeza acima? Para responder essa questão, devemos notar primeiramente que no regime subcrítico ($\lambda < \lambda_c$), as probabilidade de sobrevivência decaem exponencialmente da seguinte forma [13]

$$P(t) \sim (-\Delta)^{\nu_{||}\delta} \exp[-b(-\Delta)^{\nu_{||}}t]. \quad (4.35)$$

É importante observar que no ponto crítico ($\Delta \equiv \lambda - \lambda_c = 0$), a expressão se reduz à $P(t) \sim (-\Delta)^{\beta'}$, pois $\beta' = \nu_{||}\delta$, mostrando que a probabilidade de sobrevivência decai algebricamente com a distância do ponto crítico Δ . O expoente $\nu_{||}$ é o expoente de decaimento temporal da função acima. Como os vetores calculados estão diretamente relacionados com a transformada de Laplace do vetor probabilidade $|\Psi(t)\rangle$, devemos também tomar a transformada de Laplace da expressão acima, dada por

$$\tilde{P}(s) = \int_0^\infty P(t)e^{-st} dt \sim \frac{(-\Delta)^{\nu_{||}\delta}}{s + (-\Delta)^{\nu_{||}}}. \quad (4.36)$$

Tomando o limite $s \rightarrow 0$, temos a expressão

$$\tilde{P}(0) \sim (-\Delta)^{\beta' - \nu_{||}}. \quad (4.37)$$

Assim, a expansão em série para a probabilidade de sobrevivência nos fornece o expoente crítico $\beta - \nu_{||}$, pois para o processo de contato sabemos que $\beta = \beta'$

Analogamente, considerando o decaimento exponencial do número total de partículas no regime subcrítico dado por $N(t) \sim (-\Delta)^{\nu_{||}\eta} \exp[-c(-\Delta)^{\nu_{||}}t]$ temos a seguinte expressão para sua transformada de Laplace

$$\tilde{N}(0) \sim (-\Delta)^{\nu_{||}(1+\eta)}. \quad (4.38)$$

Dessa forma, a expansão em série para o número total de partículas nos fornece o expoente crítico $\nu_{||}(1 + \eta)$.

Como estamos considerando a invariância translacional do sistema, pode-se mostrar que o cálculo de N depende somente da configuração $|.1.\rangle$. Por outro lado, o cálculo de P exige o conhecimento de todas as configurações. Vamos nos concentrar aqui, apenas na expansão em série para o número total de partículas, uma vez que esta quantidade nos permite obter muito mais termos do que as séries para outras grandezas. Como o cálculo do número total de partículas depende apenas da configuração $|.1.\rangle$ e esta configuração provém apenas das configurações $|.1.\rangle$ e $|.11.\rangle$, quando atingirmos a ordem máxima ℓ_{\max} imposta pelo computador utilizado, se desejarmos calcular os vetores das ordens seguintes, só poderemos determinar as $2^{\ell_{\max}}$ primeiras configurações. Porém, para as próximas X ordens, as configurações que não foram determinadas não contribuirão no cálculo de N . Assim, é possível obter séries de $\ell_{\max} + X$ termos para N , e séries com ℓ_{\max} termos para as demais grandezas. A série para o número total de partículas N para o processo de contato é mostrada na tabela 4.1.1

4.1.2 Expansão perturbativa subcrítica do tipo 2

A segunda modificação feita por de Oliveira [78], consiste em considerar um sítio na origem $i = 0$ permanentemente ocupado por uma partícula. Isto equivale a escrever a taxa de criação de partículas no sítio $i = 1$, $w_1^c(\eta)$, da seguinte forma

$$w_1^c(\eta) = \frac{\lambda}{2}(1 - \eta_1)(1 + \eta_2), \quad (4.39)$$

enquanto os demais sítios da rede são descritos pela equação (4.4). Dessa forma, o operador V é reescrito da seguinte forma

$$V = \frac{1}{2}(A_1^+ - A_1 A_1^+)(1 + n_2) + \frac{1}{2} \sum_{i=2}^N (A_i^+ - A_i A_i^+)(n_{i-1} + n_{i+1}), \quad (4.40)$$

enquanto o operador W_0 continua sendo descrito pela equação (4.10). Utilizando a relação recursiva (4.16) aplicada sobre o estado inicial próximo ao vácuo, com apenas uma partícula, $|\psi_0\rangle = |\phi_0\rangle = |0.\rangle$, os vetores referentes as

Tabela 4.1: Coeficientes da série para número total de partículas para o processo de contato na expansão do tipo1.

ℓ	N	ℓ	N
0	$1.00000000000000 \times 10^0$	23	$3.3422832040739 \times 10^{-3}$
1	$1.00000000000000 \times 10^0$	24	$-3.1725654742891 \times 10^{-3}$
2	$5.00000000000000 \times 10^{-1}$	25	$3.0164003400864 \times 10^{-3}$
3	$2.50000000000000 \times 10^{-1}$	26	$-2.8723214050094 \times 10^{-3}$
4	$8.33333333333333 \times 10^{-2}$	27	$2.7391041059750 \times 10^{-3}$
5	$4.86111111111111 \times 10^{-2}$	28	$-2.6156923545724 \times 10^{-3}$
6	$3.47222222222222 \times 10^{-3}$	29	$2.5011533518710 \times 10^{-3}$
7	$1.4660493827160 \times 10^{-2}$	30	$-2.3946528020168 \times 10^{-3}$
8	$-7.2402263374486 \times 10^{-3}$	31	$2.2954422385130 \times 10^{-3}$
9	$9.0599815672154 \times 10^{-3}$	32	$-2.2028515998895 \times 10^{-3}$
10	$-7.6807060363797 \times 10^{-3}$	33	$2.1162830572450 \times 10^{-3}$
11	$7.4357531647115 \times 10^{-3}$	34	$-2.0352044631334 \times 10^{-3}$
12	$-6.8295967100534 \times 10^{-3}$	35	$1.9591422847814 \times 10^{-3}$
13	$6.3779501429569 \times 10^{-3}$	36	$-1.8876744921838 \times 10^{-3}$
14	$-5.9146293588544 \times 10^{-3}$	37	$1.8204239157514 \times 10^{-3}$
15	$5.5016525380473 \times 10^{-3}$	38	$-1.7570523857588 \times 10^{-3}$
16	$-5.1218195645927 \times 10^{-3}$	39	$1.6972557384980 \times 10^{-3}$
17	$4.7809842966298 \times 10^{-3}$	40	$-1.6407596207726 \times 10^{-3}$
18	$-4.4747077330935 \times 10^{-3}$	41	$1.5873159591904 \times 10^{-3}$
19	$4.2001643607444 \times 10^{-3}$	42	$-1.5366999572999 \times 10^{-3}$
20	$-3.9531987667344 \times 10^{-3}$	43	$1.4887075090152 \times 10^{-3}$
21	$3.7300645133519 \times 10^{-3}$	44	$-1.4431529473697 \times 10^{-3}$
22	$-3.5273608482653 \times 10^{-3}$	45	$1.3998670721072 \times 10^{-3}$

primeiras ordens da expansão são dados por

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{2}|1.\rangle, \quad (4.41)$$

$$|\psi_2\rangle = -\frac{1}{4}|1.\rangle + \frac{1}{4}|01.\rangle + \frac{1}{8}|11.\rangle \quad (4.42)$$

e

$$|\psi_3\rangle = \frac{3}{16}|1.\rangle - \frac{3}{16}|01.\rangle - \frac{1}{32}|11.\rangle + \frac{1}{8}|001.\rangle + \frac{1}{32}|101.\rangle + \frac{1}{16}|011.\rangle + \frac{1}{48}|111.\rangle \quad (4.43)$$

onde todos os sítios depois do símbolo “.” são vazios e não estamos representando o sítio permanentemente ocupado em $i = 0$. A consideração feita para realização dessa expansão em série divide o sistema em duas subredes completamente iguais, sendo que a primeira subrede vai de $-\infty$ à -1 e a segunda subrede vai de 1 à ∞ . Como os termos resultantes da expansão em cada subrede são idênticos, consideraremos apenas os valores numa subrede.

Como o sítio da origem $i = 0$ está sempre ocupado por uma partícula, não podemos considerar a invariância translacional. Isto nos impede de determinarmos séries mais longas para o número de partículas, se compararmos com o caso anterior.

Para determinarmos o expoente crítico associado a expansão subcrítica do número total de partículas neste caso, devemos lembrar que o número de total de partículas está relacionado com a densidade do sistema ($\rho \sim \Delta^\beta$) e o volume do sistema ($V = L^d$). Nas proximidades do ponto crítico, o comprimento de correlação torna-se proporcional ao tamanho do sistema L , ou seja $L \sim \xi$. Relacionando ξ com Δ temos que $\xi \sim \Delta^{-\nu_\perp}$. Dessa forma, quando nos aproximamos do ponto crítico no regime subcrítico, o número total de partículas deve divergir seguindo comportamento algébrico $N \sim \Delta^{\beta-d\nu_\perp}$.

Os coeficientes da expansão em série para o número total de partículas são mostrados na tabela 4.1.2:

Uma vez obtida a série, é preciso analisá-la a fim de obter o ponto crítico e seu expoente crítico associado. Uma técnica bastante conhecida e utilizada

Tabela 4.2: Coeficientes da expansão em série para número total de partículas para o processo de contato na expansão do tipo2.

ℓ	N	ℓ	N
0	$1.00000000000000 \times 10^0$	19	$1.3747087116628 \times 10^{-1}$
1	$5.00000000000000 \times 10^{-1}$	20	$-1.3798757440843 \times 10^{-1}$
2	$0.00000000000000 \times 10^0$	21	$1.3842345023312 \times 10^{-1}$
3	$1.25000000000000 \times 10^{-1}$	22	$-1.3880018969867 \times 10^{-1}$
4	$-9.37500000000000 \times 10^{-2}$	23	$1.3913988226680 \times 10^{-1}$
5	$1.1197916666667 \times 10^{-1}$	24	$-1.3945844175573 \times 10^{-1}$
6	$-1.1675347222222 \times 10^{-1}$	25	$1.3976437749412 \times 10^{-1}$
7	$1.2438512731481 \times 10^{-1}$	26	$-1.4006058358550 \times 10^{-1}$
8	$-1.2908408082562 \times 10^{-1}$	27	$1.4034694146696 \times 10^{-1}$
9	$1.3227679719650 \times 10^{-1}$	28	$-1.4062241682013 \times 10^{-1}$
10	$-1.3381579280063 \times 10^{-1}$	29	$1.4088623061699 \times 10^{-1}$
11	$1.3435097317375 \times 10^{-1}$	30	$-1.4113824079168 \times 10^{-1}$
12	$-1.3438586615315 \times 10^{-1}$	31	$1.4137886486104 \times 10^{-1}$
13	$1.3435966946749 \times 10^{-1}$	32	$-1.4160883941553 \times 10^{-1}$
14	$-1.3451266515586 \times 10^{-1}$	33	$1.4182899488355 \times 10^{-1}$
15	$1.3491297560834 \times 10^{-1}$	34	$-1.4204011415272 \times 10^{-1}$
16	$-1.3550658687422 \times 10^{-1}$	35	$1.4224287517472 \times 10^{-1}$
17	$1.3618964663798 \times 10^{-1}$		
18	$-1.3686474267281 \times 10^{-1}$		

para analisar uma série são os aproximantes de Padé [32, 31] que será descrito na próxima seção.

4.1.3 Aproximantes de Padé

Considere uma quantidade Q que apresenta o seguinte comportamento nas proximidades do ponto crítico

$$Q(\lambda) = (\lambda - \lambda_c)^\theta, \quad (4.44)$$

sendo λ_c e θ o ponto crítico e expoente crítico associado, respectivamente.

Podemos definir a função $G(\lambda) = \frac{d}{d\lambda} \ln Q(\lambda)$, dada por

$$G(\lambda) = \frac{d}{d\lambda} \ln Q(\lambda) = \frac{\theta}{\lambda - \lambda_c}. \quad (4.45)$$

Por outro lado, se a função $Q(\lambda)$ é dada como uma soma finita de ℓ termos,

$$Q(\lambda) = \sum_{i=0}^{\ell} a_i \lambda^i, \quad (4.46)$$

então temos que

$$G(\lambda) = \frac{d}{d\lambda} \ln Q(\lambda) = \frac{Q'(\lambda)}{Q(\lambda)} = \frac{\sum_{i=1}^{\ell} i a_i \lambda^{i-1}}{\sum_{i=0}^{\ell} a_i \lambda^i}, \quad (4.47)$$

A proposta dos aproximantes de Padé consiste em escrever a grandeza $G(\lambda)$ como uma razão entre dois polinômios de λ , com graus L e M

$$G(\lambda) = \frac{P_L(\lambda)}{Q_M(\lambda)} = \frac{p_0 + p_1 \lambda + p_2 \lambda^2 + \dots + p_L \lambda^L}{q_0 + q_1 \lambda + q_2 \lambda^2 + \dots + q_M \lambda^M}. \quad (4.48)$$

onde L e M são as ordens máximas dos polinômios formados no numerador e denominador, respectivamente. Relacionando as equações (4.45) e (4.48), podemos identificar λ_c como uma das raízes dos polinômio $Q_M(\lambda)$ e o expoente θ é o resíduo calculado deste aproximante. Igualando as equações (4.45) e (4.48), temos um sistema de $L + M$ equações com $L + M$ incógnitas dadas por

$$a_0 p_0 = a_1 q_0, \quad (4.49)$$

$$a_1 p_0 + a_0 p_1 = 2a_2 q_0 + a_1 q_1, \quad (4.50)$$

$$a_2 p_0 + a_1 p_1 + a_0 p_2 = 3a_3 q_0 + 2a_2 q_1 + a_1 q_2, \quad (4.51)$$

$$\sum_{i=0}^{L+\ell} a_{L+\ell-i} p_i = \sum_{i=0}^{M+\ell-1} (M + \ell - i) a_{M+\ell-i} q_i \quad (4.52)$$

Os graus dos polinômios devem satisfazer a condição $L + M = \ell - 1$. Dessa forma, a determinação de um dado aproximante de Padé de ordem $[L/M]$ se resume a resolvermos o sistema de equações acima. Em princípio, podemos escolher quaisquer valores de L e M . No entanto, verifica-se que as melhores estimativas são aquelas provenientes de aproximantes de Padé diagonais $L = M$. Nas tabelas 4.3 e 4.4 mostramos os resultados dos aproximantes de Padé das expansões para o número total de partículas N para o processo de contato dentro das duas abordagens acima.

Das tabelas acima, podemos concluir que os aproximantes nos fornecem estimativas bastante precisas, não apenas para o ponto crítico, mas também para seus expoentes críticos associados. Entretanto, as estimativas parecem não melhorar para os aproximantes de Padé mais altos, como podíamos esperar inicialmente. Estimamos o ponto crítico em $\lambda_c = 3.2979(1)$ e $\nu_{\parallel}(1 + \eta) = 2.279(1)$ para a expansão do tipo1 e $\lambda_c = 3.29790(7)$ e $d\nu - \beta = 0.8196(3)$ para a expansão subcrítica do tipo2. Estas estimativas do ponto crítico concordam muito bem com o valor $\lambda_c = 3.29785(2)$ provenientes de expansões supercríticas [13]. Quanto aos expoentes críticos, há valores mais precisos obtidos na literatura, obtidos de séries de 110 termos para o modelo de percolação direcionada na rede quadrada.

Algumas observações se fazem necessárias: Conforme apontado por Guttman [32], o procedimento de determinação das incertezas a partir dos aproximantes de Padé é muito subjetivo, não existindo uma melhor maneira de estimarmos os resultados nem suas incertezas. Aqui, utilizamos um procedimento suficientemente simples, a partir metade da diferença entre a menor e a maior estimativa dos resultados obtidos.

Tabela 4.3: Valores do ponto crítico λ_c e seu respectivo expoente crítico $\nu_{||}(1 + \eta)$ para os diferentes aproximantes de Padé para o processo de contato na expansão subcrítica do tipo 1.

$[L/M]$	λ_c	$\nu_{ }(1 + \eta)$
[11/11]	3.29780	2.2771
[12/11]	3.29805	2.2800
[12/12]	3.29800	2.2796
[13/13]	3.29800	2.2795
[14/14]	3.29799	2.2794
[15/15]	3.29799	2.2794
[16/16]	3.29799	2.27939
[17/17]	3.29802	2.279787
[18/18]	3.29802	2.279674
[19/19]	3.29798	2.279265
[20/20]	3.29799	2.279436
[21/21]	3.29799	2.27940
[22/22]	3.29800	2.27952

Tabela 4.4: Valores do ponto crítico λ_c e seu respectivo expoente crítico $d\nu - \beta$ para os diferentes aproximantes de Padé para o processo de contato na expansão subcrítica do tipo2.

$[L/M]$	λ_c	$d\nu_{\perp} - \beta$
[11/11]	3.29796	0.81991
[12/12]	3.29796	0.81992
[13/13]	3.29786	0.81962
[14/14]	3.29782	0.81950
[15/15]	3.29783	0.81952
[16/16]	3.29796	0.81994
[17/16]	3.29789	0.81920
[16/17]	3.29786	0.81960

Embora as expansões subcríticas fornecem para o processo contato boas estimativas tanto para o ponto crítico e quanto para seu expoente associado, as expansões supercríticas parecem fornecer melhores resultados. No entanto, as expansões subcríticas tem o mérito de serem mais simples e de fornecerem séries bem mais longas. Também, para modelos com regras de interação mais complexas, como aqueles que serão mostrados na próxima seção, parece haver problemas na geração das séries supercríticas [91]. Entretanto, mostraremos na próxima seção que não somente é possível gerar séries subcríticas para esta classe de problemas, como obter boas estimativas para o ponto crítico desses modelos.

4.2 Generalização para processos que criam por pares e trincas de partículas

Em analogia as expansões em série que mostramos na seção anterior, desenvolveremos aqui expansões em série para uma classe de modelos cujos meca-

nismos de interação envolvem múltiplas partículas. Esses modelos também foram estudados no capítulo 3, no ensemble em que o número de partículas é constante e utilizaremos seus resultados para comparar com àqueles obtidos aqui.

4.2.1 Expansão perturbativa subcrítica do tipo 1

Os processos considerados aqui são o processo de contato de criação por pares (PCCP), por trincas de partículas (TCCP) e uma variante do processo de contato de criação por pares, denominado (APCCP). Neste último modelo, um sítio vazio vizinho à pelo menos um par de partículas adjacentes, uma partícula é criada com taxa λ . Este modelo é um protótipo do modelo A, introduzido por Dickman [87], mas aqui esse modelo cria novas partículas na presença de pares, ao invés de partículas isoladas.

Em analogia ao que foi feito para o processo de contato anteriormente, as taxas de criação $w_i^c(\eta)$ para esses modelos são definidas por

$$w_i^c(\eta) = \frac{\lambda}{2}(1 - \eta_i)(\eta_{i+1}\eta_{i+2} + \eta_{i-2}\eta_{i-1}), \quad (4.53)$$

para o PCCP,

$$w_i^c(\eta) = \lambda(1 - \eta_i)(\eta_{i+1}\eta_{i+2} + \eta_{i-2}\eta_{i-1} - \eta_{i+1}\eta_{i+2}\eta_{i-2}\eta_{i-1}), \quad (4.54)$$

para o APCCP, e

$$w_i^c(\eta) = \frac{\lambda}{2}(1 - \eta_i)(\eta_{i+1}\eta_{i+2}\eta_{i+3} + \eta_{i-3}\eta_{i-2}\eta_{i-1}), \quad (4.55)$$

para o TCCP. A taxa $w_i^a(\eta)$, correspondente à aniquilação de partículas é também descrita pela equação (4.3).

Escrevendo a equação mestra na forma de operadores, a parte interagente V , que descreve a criação catalítica de partículas, é dada por

$$V = \frac{1}{2} \sum_i S_i (n_{i+1}n_{i+2} + n_{i-2}n_{i-1}), \quad (4.56)$$

para o PCCP,

$$V = \sum_i S_i (n_{i+1}n_{i+2} + n_{i-2}n_{i-1} - n_{i+1}n_{i+2}n_{i-2}n_{i-1}), \quad (4.57)$$

para o APCCP, e

$$V = \frac{1}{2} \sum_i S_i (n_{i+1}n_{i+2}n_{i+3} + n_{i-3}n_{i-2}n_{i-1}). \quad (4.58)$$

Para simplificar a notação utilizada, consideramos os operadores S_i e o operador número n_i definidos por $S_i = A_i^+ - A_i A_i^+$ e $n_i = A_i^+ A_i$.

Analogamente ao que foi feito para o processo de contato na seção anterior, a modificação feita aqui consiste em introduzir uma criação espontânea de partículas em dois (três) sítios vizinhos da rede, para os processos que criam por pares (trincas) de partículas. Os sítios escolhidos são $i = 0$ and $i = 1$, desta forma as taxas $w_0^a(\eta)$ and $w_1^a(\eta)$ são modificadas para

$$w_0^a(\eta) = (1 - q)\eta_0 + q(1 - \eta_0), \quad (4.59)$$

e

$$w_1^a(\eta) = (1 - q)\eta_1 + q(1 - \eta_1). \quad (4.60)$$

Esta modificação leva à seguinte expressão para o operador W_0

$$W_0 = \sum_i W_{0i} + q(S_{00} + S_{01} - W_{00} - W_{01}), \quad (4.61)$$

cujos estados estacionários $|\psi_0\rangle$ do operador W_0 não é mais o vácuo. Agora ele é dado por

$$|\psi_0\rangle = |.0.\rangle + 2q|.10.\rangle + q^2|.11.\rangle, \quad (4.62)$$

onde todos os sítios antes e depois do símbolo “.” são vazios.

Desta forma, os dois primeiros vetores $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são dados por

$$|\psi_1\rangle = q^2\{2|.1.\rangle +|.11.\rangle +|.101.\rangle +\frac{2}{3}|.111.\rangle\}, \quad (4.63)$$

e

$$|\psi_2\rangle = q^2\{\frac{2}{3}|.1.\rangle +\frac{1}{3}|.11.\rangle +\frac{1}{3}|.101.\rangle +\frac{2}{9}|.111.\rangle +\frac{2}{3}|.1001.\rangle +\frac{4}{9}|.1101.\rangle +\frac{4}{9}|.1011.\rangle +\frac{1}{3}|.1111.\rangle\}, \quad (4.64)$$

para o PCCP, onde assumimos a invariância translacional do sistema. Para o TCCP, as taxas $w_i^a(\eta)$, $i = 0, 1, 2$ são modificadas analogamente e portanto, também obtemos um vetor inicial $|\psi_0\rangle$ não trivial. Entretanto, o vetor $|\psi_\ell\rangle$, $\ell \geq 1$, será da ordem q^3 .

Devemos notar que os vetores $|\psi\rangle$ obtidos aqui apresentam uma relação direta com a transformada de Laplace $|\tilde{\Psi}(s)\rangle$ do vetor estado $|\Psi(t)\rangle$ no regime subcrítico, mas aqui o estado inicial é $|X_0\rangle = |\bullet\bullet\rangle$ para o PCCP e APCCP e $|X_0\rangle = |\bullet\bullet\bullet\rangle$ para o TCCP. Para verificarmos a equivalência, devemos utilizar novamente as equações (4.28), (4.29), com o operador V dado pela equação (4.57) para o PCCP. Desta forma, os dois primeiros vetores $|\tilde{\Psi}_0\rangle$ e $|\tilde{\Psi}_1\rangle$ são dados por

$$|\tilde{\Psi}_0\rangle = \frac{1}{s} |.00.\rangle + 2s_1 |.10.\rangle + s_2 |.11.\rangle, \quad (4.65)$$

e

$$|\tilde{\Psi}_1\rangle = 2s_2(s_1|.1.\rangle + s_2|.11.\rangle + s_2|.101.\rangle + s_3|.111.\rangle). \quad (4.66)$$

No limite $s \rightarrow 0$, Eq. (4.66) torna-se idêntica (por um fator $2q^2$) à equação (4.63), ou seja, $|\tilde{\Psi}_1\rangle = |\psi_1\rangle/2q^2$. As ordens seguintes da expansão também produzirão vetores que obedecem a relação $|\tilde{\Psi}_\ell\rangle = |\psi_\ell\rangle/2q^2$. Portanto, o vetor estacionário $|\Psi\rangle$ está diretamente relacionado com a transformada de Laplace $|\tilde{\Psi}(s)\rangle$ do vetor estado $|\Psi(t)\rangle$ no regime subcrítico.

Na tabela abaixo, listamos os coeficientes obtidos para a expansão em série para o número total de partículas para os três modelos acima. O número total de partículas também é obtido utilizando a equação (4.34).

Da mesma forma com o que foi feito para o processo de contato, para analisarmos as séries utilizaremos a técnica dos aproximantes de Padé. Determinamos o ponto crítico λ_c e o expoente crítico, analogamente ao que foi mostrado para o processo de contato para os três modelos considerados aqui. Em contraste com os resultados para o processo de contato, as estimativas provenientes desta abordagem são ruins e não melhoram muito quando consideramos aproximantes. Por exemplo, para o PCCP, o aproximante [13/13]

Tabela 4.5: Coeficientes das expansões em série do número total de partículas N para os PCCP, APCCP, e TCCP.

ℓ	PCCP	APCCP	TCCP
0	$2.0000000000000000 \times 10^0$	$2.0000000000000000 \times 10^0$	$3.0000000000000000 \times 10^0$
1	$2.0000000000000000 \times 10^0$	$2.0000000000000000 \times 10^0$	$2.0000000000000000 \times 10^0$
2	$6.666666666666667 \times 10^{-1}$	$6.666666666666667 \times 10^{-1}$	$6.666666666666667 \times 10^{-1}$
3	$2.222222222222222 \times 10^{-1}$	$2.222222222222222 \times 10^{-1}$	$2.222222222222222 \times 10^{-1}$
4	$1.481481481481481 \times 10^{-1}$	$1.148148148148148 \times 10^{-1}$	$2.074074074074074 \times 10^{-1}$
5	$-1.97530864197531 \times 10^{-2}$	$-5.86419753086417 \times 10^{-3}$	$3.80246913580247 \times 10^{-2}$
6	$4.46913580246914 \times 10^{-2}$	$2.88117283950617 \times 10^{-2}$	$-1.83938859494415 \times 10^{-2}$
7	$-1.57722908093278 \times 10^{-2}$	$-8.63692925729961 \times 10^{-3}$	$4.64386215391508 \times 10^{-2}$
8	$9.53583512966229 \times 10^{-3}$	$4.98937532660526 \times 10^{-3}$	$2.17580715092230 \times 10^{-2}$
9	$-3.32566769780614 \times 10^{-3}$	$-6.44486162434792 \times 10^{-4}$	$-9.02958001361142 \times 10^{-2}$
10	$2.47853920668470 \times 10^{-3}$	$-5.81533882116271 \times 10^{-4}$	$1.45054908178555 \times 10^{-1}$
11	$-2.71937552830685 \times 10^{-3}$	$1.24197428649364 \times 10^{-3}$	$-1.65481868690147 \times 10^{-1}$
12	$3.41451431396303 \times 10^{-3}$	$-1.49842574202289 \times 10^{-3}$	$1.63724920138393 \times 10^{-1}$
13	$-3.83526968827333 \times 10^{-3}$	$1.67871776734916 \times 10^{-3}$	$-1.52183784122793 \times 10^{-1}$
14	$3.98069888064335 \times 10^{-3}$	$-1.79354081284144 \times 10^{-3}$	$1.38404751317555 \times 10^{-1}$
15	$-3.93493438614195 \times 10^{-3}$	$1.85786747449938 \times 10^{-3}$	$-1.21849140331913 \times 10^{-1}$
16	$3.80842329596270 \times 10^{-3}$	$-1.87771422345257 \times 10^{-3}$	$9.93112122560991 \times 10^{-2}$
17	$-3.66125398764534 \times 10^{-3}$	$1.86718390972607 \times 10^{-3}$	$-6.89396479237052 \times 10^{-2}$
18	$3.51794756163694 \times 10^{-3}$	$-1.83825949160899 \times 10^{-3}$	$3.19324394323512 \times 10^{-2}$
19	$-3.38275717362883 \times 10^{-3}$	$1.79908752660346 \times 10^{-3}$	$8.25261267789745 \times 10^{-3}$
20	$3.25366363586711 \times 10^{-3}$	$-1.75411933206063 \times 10^{-3}$	$-4.75544305218625 \times 10^{-2}$
21	$-3.12851358927982 \times 10^{-3}$	$1.70572551425842 \times 10^{-3}$	$8.27545456947378 \times 10^{-2}$
22	$3.00686185792610 \times 10^{-3}$	$-1.65537108002048 \times 10^{-3}$	$-1.12219860616667 \times 10^{-1}$
23	$-2.88968721395594 \times 10^{-3}$	$1.60418342715199 \times 10^{-3}$	$1.36044569387758 \times 10^{-1}$
24	$2.77858827033122 \times 10^{-3}$	$-1.55308848701112 \times 10^{-3}$	$-1.55881872792929 \times 10^{-1}$
25	$-2.67506636244736 \times 10^{-3}$	$1.50279564792145 \times 10^{-3}$	$1.74670507433362 \times 10^{-1}$
26	$2.58007455475132 \times 10^{-3}$	$-1.45378346183541 \times 10^{-3}$	$-1.96296951393837 \times 10^{-1}$

27	$-2.49382610216520 \times 10^{-3}$	$1.40632844965132 \times 10^{-3}$	$2.25163191741039 \times 10^{-1}$
28	$2.41581374222586 \times 10^{-3}$	$-1.36056168112988 \times 10^{-3}$	$-2.65667885365566 \times 10^{-1}$
29	$-2.34497974277679 \times 10^{-3}$	$1.31652716913818 \times 10^{-3}$	$3.21687696957426 \times 10^{-1}$
30	$2.27996894225733 \times 10^{-3}$	$-1.27422570713090 \times 10^{-3}$	$-3.96199475827942 \times 10^{-1}$
31	$-2.21939383143445 \times 10^{-3}$	$1.23364009587133 \times 10^{-3}$	$4.91189226879101 \times 10^{-1}$
32	$2.16205054135610 \times 10^{-3}$	$-1.19474540609862 \times 10^{-3}$	$-6.07957756683959 \times 10^{-1}$
33	$-2.10704796775453 \times 10^{-3}$	$1.15751047699458 \times 10^{-3}$	$7.47871824764928 \times 10^{-1}$
34	$2.05384177252338 \times 10^{-3}$	$-1.12189614019704 \times 10^{-3}$	————
35	$-2.00219063554985 \times 10^{-3}$	$1.08785366190089 \times 10^{-3}$	————
36	$1.95206680869935 \times 10^{-3}$	$-1.05532488699381 \times 10^{-3}$	————
37	$-1.90355504280079 \times 10^{-3}$	$1.02424413320142 \times 10^{-3}$	————
38	$1.85676625916399 \times 10^{-3}$	$-9.94541141539853 \times 10^{-4}$	————

nos fornece $\lambda_c = 7.62$ e $\nu_{||}(1 + \eta) = 2.71$, enquanto o aproximante [16/16] nos fornece $\lambda_c = 7.54$ e $\nu_{||}(1 + \eta) = 2.56$.

Estimativas muito melhores são obtidas quando determinamos o ponto crítico e seu expoente associado por meio dos aproximantes de Padé “tendenciosos” (*biased analysis*). Essa análise consiste em determinar os aproximantes de Padé para as séries $(\lambda - \lambda_c)(d/d\lambda) \ln Q = \theta$ [13, 82, 83], ao invés da série $\frac{d}{d\lambda} \ln Q$, como foi feita anteriormente. Entretanto, para desenvolvermos este tipo de análise, deveríamos ter o conhecimento a priori do ponto crítico λ_c . Como em geral, o ponto crítico é o problema a ser determinado, considera-se uma versão modificada desta abordagem que consiste em partir de um dado aproximante de Padé $[L/M]$ considerando um valor de $\tilde{\lambda}_c$ tentativa, e para esse valor tentativa, desenvolvemos a série e em seguida determinamos o correspondente expoente $\theta(\tilde{\lambda}_c)$. Repetindo esta análise para outros valores tentativa de $\tilde{\lambda}_c$, podemos construir curvas para diferentes aproximantes $[L/M]$, pois espera-se que eles se encontrem no ponto crítico $(\lambda_c, \theta(\lambda_c))$. Nas figuras. 4.1, 4.2 e 4.3, mostramos as curvas obtidas considerando diferentes aproximantes de Padé para os três modelos acima.

Tabela 4.6: Estimativas λ_c e $\nu_{||}(1 + \eta)$ obtidas a partir dos aproximantes de Padé “tendenciosos” para os três modelos considerados aqui, juntamente da estimativa obtida para o processo de contato (CP) [13].

Modelo	λ_c	$\nu_{ }(1 + \eta)$
PCCP	7.4650(6)	2.274(3)
APCCP	3.9553(5)	2.272(4)
TCCP	12.01(2)	2.26(2)
CP	3.29782	2.2772

Das figuras 4.1, 4.2 e 4.3, vemos um estreito intervalo de intersecção entre os diferentes aproximantes, mostrando a utilidade desta abordagem. No entanto, conforme mencionado anteriormente, o procedimento de estimarmos as incertezas a partir dos aproximantes de Padé é muito subjetivo. Assim, a fim de estimarmos os pontos críticos e suas incertezas associadas de uma maneira mais consistente, consideramos um critério similar ao que foi feito na seção anterior para o processo de contato, consiste em considerar o intervalo entre o primeiro e o último cruzamento entre os diferentes aproximantes. Os valores de λ_c e $\nu_{||}(1 + \eta)$ estão mostrados na tabela 4.2.1 para o PCCP, APCCP e TCCP. Como podemos notar, as estimativas obtidas das expansões em série fornecem estimativas superiores aquelas obtidas através de simulações numéricas para o PCCP, cujo resultado proveniente de simulações numéricas no ensemble em que o número de partículas é constante é dado por $\lambda_c = 7.464(2)$. Já para o TCCP, embora o valor de simulação seja melhor $\lambda_c = 12.006(1)$ [20], a concordância com o resultado obtido aqui também é boa.

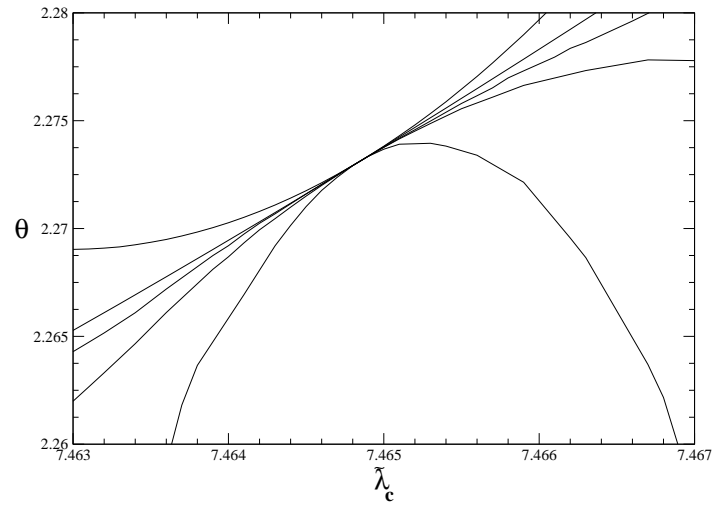


Figura 4.1: Estimativas de $\theta = \nu_{\parallel}(1 + \eta)$ como função de $\tilde{\lambda}_c$ derivado dos aproximantes de Padé para as series $(\lambda - \tilde{\lambda}_c)(d/d\lambda) \ln N = \theta$ calculados em $\tilde{\lambda}_c$ para o PCCP. Os aproximantes mostrados são $[17/18]$, $[18/17]$, $[18,19]$, $[19/18]$, e $[19,19]$.

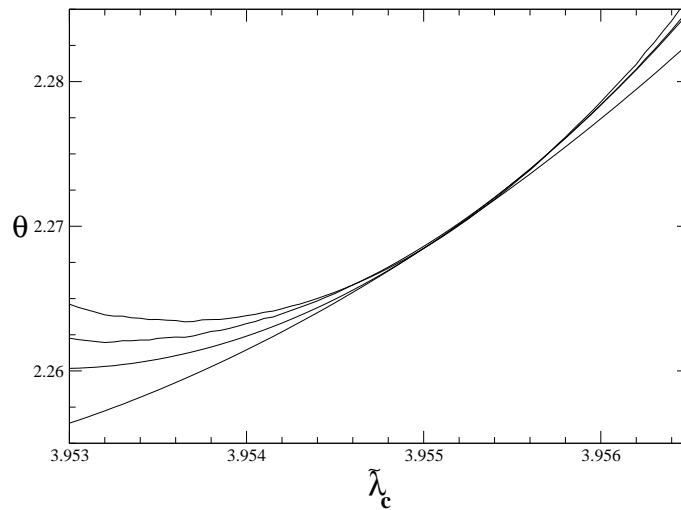


Figura 4.2: Estimativas de $\theta = \nu_{\parallel}(1 + \eta)$ como função de $\tilde{\lambda}_c$ derivado dos aproximantes de Padé para as series $(\lambda - \tilde{\lambda}_c)(d/d\lambda) \ln N = \theta$ calculados em $\tilde{\lambda}_c$ para o APCCP. Os aproximantes mostrados são $[18/18]$, $[17/18]$, $[18/19]$, e $[19/18]$.

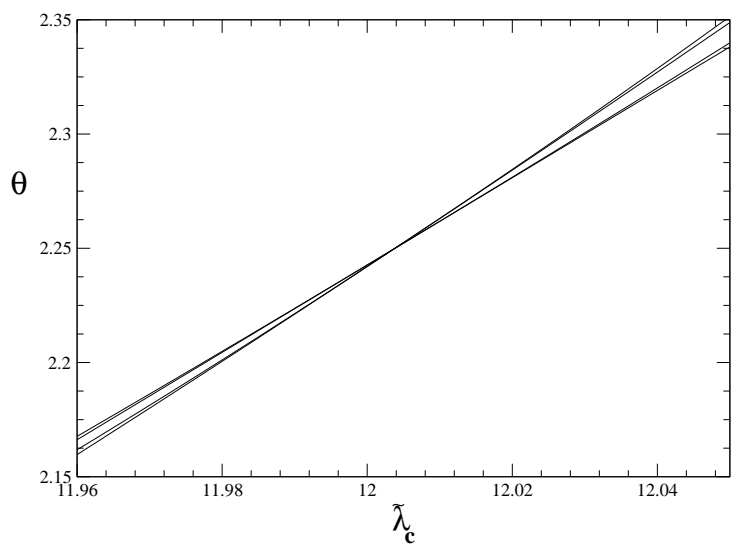


Figura 4.3: Estimativas de $\theta = \nu_{||}(1 + \eta)$ como função de $\tilde{\lambda}_c$ derivado dos aproximantes de Padé para as series $(\lambda - \tilde{\lambda}_c)(d/d\lambda) \ln N = \theta$ calculados em $\tilde{\lambda}_c$ para o TCCP. Os aproximantes mostrados são [15/15], [15/16], [16/15], e [16/16].

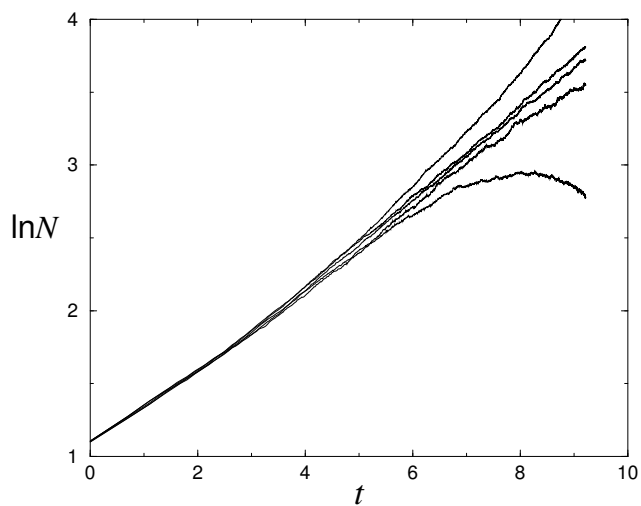


Figura 4.4: Gráfico log-log do número total de partículas N_s versus o tempo t considerando alguns valores de λ para o APCCP. De cima para baixo, seguem os valores $\lambda = 3.97, 3.9558, 3.9553, 3.95,$ e 3.93 .

4.2.2 Simulações numéricas

A fim de checarmos a acurácia dos resultados obtidos das expansões em série, realizamos simulações dependentes do tempo [30] para o APCCP, uma vez que seu expoente crítico não é conhecido na literatura. Conforme mencionado anteriormente, partindo de uma configuração próxima do estado absorvente, aqui com apenas um par de partículas adjacentes, é possível estudar a evolução temporal de três grandezas, como a probabilidade de sobrevivência $P_s(t)$, do número total de partículas $N_s(t)$ e a distância média das partículas a partir da origem $R^2(t)$. Conforme mencionado no capítulo , no ponto crítico estas grandezas são descritas por comportamentos leis de potência, cujos expoentes críticos são denominados δ , η and z , respectivamente. Fora do ponto crítico, esperamos desvios em relação ao comportamento tipo lei de potência. Na figura 4.4, mostramos a quantidade $N_s(t)$ em função do tempo t para alguns valores de λ . Uma análise análoga também pode ser feita para obtermos os expoentes δ e z . No ponto crítico $\lambda_c = 3.9553$ determinado a partir das expansões em série, nossos dados para essas três quantidades $N_s(t)$, $P_s(t)$, e $R^2(t)$ seguem de fato, um comportamento lei de potência, cujos expoentes críticos são aqueles pertencentes a classe da percolação direcionada.

4.2.3 Expansão perturbativa subcrítica do tipo 2 para o PCCP

De uma maneira análoga ao que fizemos para o processo de contato anteriormente [78], vamos considerar dois sítios vizinhos permanentemente ocupados por uma partícula, por exemplo, na origem $i = 0$ e seu vizinho à esquerda $i = -1$. Isto equivale a escrever a taxa de criação de partículas nos sítios $i = 1$ e $i = 2$ para o PCCP da seguinte forma

$$w_1^c(\eta) = \frac{\lambda}{2}(1 - \eta_1)(1 + \eta_2\eta_3). \quad (4.67)$$

e

$$w_2^c(\eta) = \frac{\lambda}{2}(1 - \eta_2)(\eta_1 + \eta_3\eta_4). \quad (4.68)$$

Dessa forma, o operador V é reescrito da seguinte forma

$$V = \frac{1}{2}(A_1^+ - A_1A_1^+)(1 + n_2n_3) + \frac{1}{2}(A_2^+ - A_2A_2^+)(n_1 + n_3n_4) + \frac{1}{2} \sum_{i=3}^N (A_i^+ - A_iA_i^+)(n_{i-2}n_{i-1} + n_{i+1}n_{i+2}), \quad (4.69)$$

enquanto o operador W_0 continua sendo descrito pela equação (4.10). Utilizando a relação recursiva (4.16) aplicada sobre o estado inicial próximo do vácuo $|\psi_0\rangle = |\phi_0\rangle = |0.\rangle$, os vetores referentes as primeiras ordens da expansão são dados por

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{2}|1.\rangle, \quad (4.70)$$

$$|\psi_2\rangle = -\frac{1}{4}|1.\rangle + \frac{1}{4}|01.\rangle + \frac{1}{8}|11.\rangle \quad (4.71)$$

e

$$|\psi_3\rangle = \frac{1}{8}|1.\rangle - \frac{3}{16}|01.\rangle - \frac{1}{16}|11.\rangle + \frac{1}{16}|001.\rangle + \frac{1}{24}|101.\rangle + \frac{1}{24}|011.\rangle + \frac{1}{48}|111.\rangle, \quad (4.72)$$

onde todos os sítios depois do símbolo “.” são vazios e não estamos representando o sítios permanentemente ocupados em $i = -1$ e $i = 0$. Os coeficientes para a expansão em série do número total de partículas são listados na tabela 4.2.3.

Na tabela abaixo, seguem os resultados de λ_c e de $d\nu_\perp - \beta$ para os diferentes aproximantes de Padé para o processo de contato de criação por pares. Como podemos ver, os valores fornecidos pelos aproximantes flutuam significativamente, não nos fornecendo boas estimativas. A estimativa mais próxima dos valores de simulação e dos resultados da série do tipo 1 é o aproximante [12/12].

Também tentamos determinar o ponto crítico através dos aproximantes de Padé para a série $(\lambda - \tilde{\lambda}_c)(d/d\lambda) \ln N = \theta$, onde $\theta = d\nu_\perp - \beta$, conforme mostra a figura abaixo. Entretanto, diferentemente do caso 1, somente duas curvas

Tabela 4.7: Coeficiente da expansão em série para número total de partículas para o processo de contato de criação por pares na expansão do tipo2.

ℓ	N	ℓ	N
0	$2.00000000000000 \times 10^0$	17	$-7.242737569664044 \times 10^{-2}$
1	$1.00000000000000 \times 10^0$	18	$-1.515346530930892 \times 10^{-1}$
2	$0.00000000000000 \times 10^0$	19	$3.964532731949456 \times 10^{-1}$
3	$0.00000000000000 \times 10^0$	20	$-6.548839225969571 \times 10^{-1}$
4	$1.66666666666666 \times 10^{-1}$	21	$9.204075139168961 \times 10^{-1}$
5	$-2.22222222222222 \times 10^{-1}$	22	$-1.186323326349171 \times 10^0$
6	$2.5462962962962 \times 10^{-1}$	23	$1.443953593916500 \times 10^0$
7	$-2.86728395061728 \times 10^{-1}$	24	$-1.681279686171715 \times 10^0$
8	$3.44458590534979 \times 10^{-1}$	25	$1.882437308379477 \times 10^0$
9	$-4.22407514574759 \times 10^{-1}$	26	$-2.028238735133572 \times 10^0$
10	$5.02961218074335 \times 10^{-1}$	27	$2.097543509101833 \times 10^0$
11	$-5.671020649265505 \times 10^{-1}$	28	$-2.069098768146455 \times 10^0$
12	$5.997056031629859 \times 10^{-1}$	29	$1.923451968932612 \times 10^0$
13	$-5.898397665452710 \times 10^{-1}$	30	$-1.644654076951392 \times 10^0$
14	$5.310529600484738 \times 10^{-1}$	31	$1.221636484817303 \times 10^0$
15	$-4.220566257593497 \times 10^{-1}$	32	$-6.492858667069210 \times 10^{-1}$
16	$2.666665361236103 \times 10^{-1}$		

Tabela 4.8: Valores do ponto crítico λ_c e seu respectivo expoente crítico $d\nu_{\perp} - \beta$ para os diferentes aproximantes de Padé para o processo de contato de criação por pares na expansão subcrítica do tipo2

$[L/M]$	λ_c	$d\nu_{\perp} - \beta$
[11/11]	7.303	0.695
[12/12]	7.479	0.823
[13/13]	7.4320	0.781
[14/14]	7.007	0.344
[14/15]	7.389	0.743
[15/14]	7.513	0.847
[15/15]	7.517	0.849
[15/16]	7.406	0.758
[16/15]	7.513	0.847

se cruzam, cujo ponto de intersecção (λ_c, θ) é $(7.470, 0.814)$, em razoável concordância com os valores 7.4650(6) e 0.8196, obtidos anteriormente. Acreditamos que uma série mais longa seria necessária para obtenção de resultados mais precisos e por esta razão não repetimos este procedimento para os demais modelos que criam por pares e trincas de partículas.

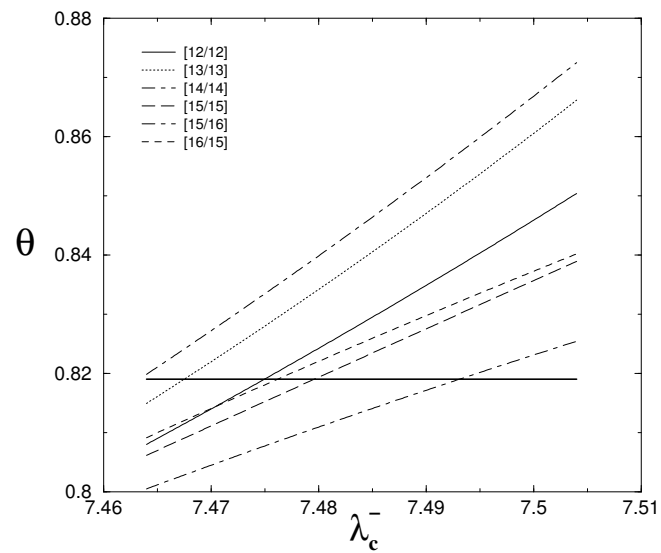


Figura 4.5: Estimativas de $\theta = d\nu_{\perp} - \beta$ como função de $\tilde{\lambda}_c$ derivado dos aproximantes de Padé para a serie $(\lambda - \tilde{\lambda}_c)(d/d\lambda) \ln N = \theta$ calculados em $\tilde{\lambda}_c$ para o PCCP. A linha horizontal tem inclinação 0.8196.

Capítulo 5

Modelos “fermiônicos” versus modelos “bosônicos”

O modelo de percolação direcionada é representado pelas reações $A \rightarrow A + A$ e $A + A \rightarrow 0$ ocorrendo com taxas k_c e k_a , respectivamente. Conforme mostramos na seção 2.5, essas reações químicas levam na seguinte equação de Langevin

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a\rho(x, t) - b\rho(x, t)^2 + D\nabla^2 \rho(x, t) + \sqrt{\rho(x, t)}\eta(x, t), \quad (5.1)$$

onde $\eta(x, t)$ é o ruído branco gaussiano, responsável pelo efeito de flutuações no sistema que é descrito pela covariância

$$\langle \eta(x, t)\eta(x', t') \rangle \sim \delta(x - x')\delta(t - t'). \quad (5.2)$$

Pelo fato da densidade de partículas ser suficientemente pequena nas vizinhanças da transição de fase, é razoável esperarmos que o vínculo de permitir ou não múltiplas ocupações num mesmo sítio não deva mudar substancialmente o comportamento crítico. Isto justifica o fato de formalismos bosônicos no espaço de Fock para a derivação de teorias de campos ou de equações de Langevin serem usados com bastante frequência para ambos os casos.

Deloubrière e van Wijland [88] propuseram as versões bosônica e fermiônica para um modelo bastante simplificado, no qual a reação ocorre apenas no

sítio central de um sistema d -dimensional e nos demais sítios apenas a difusão entre as partículas pode ocorrer. Esse sistema, embora seja fortemente inhomogêneo é suficientemente simples para se estudar analiticamente. Os autores, através de uma abordagem de teoria de campos para as duas versões, encontraram expoentes críticos diferentes em cada um dos casos, sugerindo que o vínculo de se permitir múltiplas ocupações seja relevante na determinação da classe de universalidade. Conforme sugerido pelos próprios autores, simulações numéricas seriam apropriadas para confirmar se este comportamento é de fato diferente para cada uma das versões. Em particular, a partir das simulações numéricas, é possível obtermos o expoente β/ν_{\perp} , que é onde está a principal diferença entre os resultados (os autores encontraram $\beta/\nu_{\perp} = 1$ e $\beta/\nu_{\perp} = 0.5$ para as versões fermiônica e bosônica, respectivamente).

Assim, nossa proposta é determinar o comportamento crítico das duas formulações para o modelo proposto por Deloubrière e van Wijland [88] através de simulações numéricas e verificar se há ou não uma diferença entre seus expoentes críticos. Este capítulo da tese foi desenvolvido em colaboração com Miguel A. Muñoz, da Unviversidade de Granada, Espanha.

5.1 Análise dimensional

Antes de mostrarmos os resultados de simulações numéricas, vamos mostrar uma argumentação baseada na análise dimensional da ação proposta por Deloubrière e van Wijland [88]. Este tratamento, embora fenomenológico e válido apenas para $d > d_c$, nos permite fazer previsões sobre alguns expoentes críticos e nos possibilita alguma compreensão sobre o problema.

Para o caso bosônico, pode-se mostrar que as propriedades dinâmicas do processo de reação-difusão pode ser deduzida através da ação

$$S[\psi, \bar{\psi}] = \int d^d r dt [\bar{\psi}(\partial_t + \epsilon \delta^d(r) - \nabla_r^2) \psi + g \delta^d(r) \bar{\psi} \psi (\psi - \bar{\psi}) - \rho_0 \delta(t) \bar{\psi}]. \quad (5.3)$$

A ação acima deve ser uma grandeza adimensional. Isto nos permite obter as seguintes relações, a partir de análise dimensional da equação acima

$$L^d[T][\bar{\psi}][\psi]L^{-2} = 0, \quad (5.4)$$

$$L^d[T][\bar{\psi}][T]^{-1}[\psi] = 0, \quad (5.5)$$

$$L^d[T][g]L^{-d}[\bar{\psi}][\psi]([\bar{\psi}] - [\psi]) = 0. \quad (5.6)$$

A última equação implica que $[\bar{\psi}] = [\psi]$ e da equação (5.5) temos $[\psi] \sim L^{-d/2}$, $T \sim L^2$ e $\epsilon \sim L^{-1/(2-d)}$. Comparando as expressões acima com as expressões que descrevem o comportamento das grandezas na criticalidade $\tau \sim \xi^{z'}$, $\tau \sim \epsilon^{-\nu_{||}}$, $\xi \sim \epsilon^{-\nu_{\perp}}$, obtemos os valores para os expoentes $\nu_{||}$, ν_{\perp} , β/ν_{\perp} e z' iguais à 2, 1, 1/2 e 2, respectivamente. Embora a análise dimensional feita aqui seja correta apenas para $d > d_c$, ela é capaz de nos fornecer uma estimativa correta para o expoente β/ν_{\perp} em $d = 1 < d_c$. Relacionando z' e z , temos que $z = 1$. Para que a última relação não apresente divergência temos que $[g] \sim L^{\frac{3d-4}{2}}$, de onde concluímos que a dimensão crítica é $d_c = 4/3 > 1$. Portanto, em uma dimensão, os expoentes críticos devem ser diferentes daqueles que caracterizam os expoentes de campo médio $\beta = \beta/\nu_{\perp} = 1$ e $\nu_{\perp} = 1$.

Para a versão fermiônica, propôs-se [88] a ação

$$S[\psi, \bar{\psi}] = \int d^d r dt [\bar{\psi}(\partial_t + D\epsilon\delta^d(r) - D\nabla_r^2)\psi + g\delta^d(r)\bar{\psi}\psi(\partial_r\psi - \partial_r\bar{\psi})], \quad (5.7)$$

onde por análise dimensional obtemos $[g] \sim L^{\frac{3d-2}{2}}$, cuja dimensão crítica é $d_c = 2/3$ e portanto em uma dimensão os expoentes críticos são os expoentes de campo médio, em contraste com a análise feita para o caso bosônico. Conforme veremos na próxima seção, os expoentes críticos obtidos para a versão fermiônica a partir das simulações numéricas contrastam com as estimativas acima, o que nos faz supor que a ação dada pela equação (5.7) não seja correta para o caso fermiônico.

5.2 Formulação microscópica

Considere uma rede unidimensional de L sítios. Cada sítio é atribuído uma variável de ocupação η_i que toma os valores $\eta_i = 0, 1$ para o caso fermiônico, enquanto o número de partículas é irrestrito no caso bosônico. Os mecanismos de interação entre as partículas são os mesmos do modelo de percolação direcionada acima, porém a criação de uma partícula e aniquilação de duas partículas ocorrem apenas no centro (também chamado aqui de origem) do sistema. Para as duas versões, pares de partículas são aniquilados com taxa k_a . No caso bosônico, os pares devem estar localizados no sítio central, enquanto no caso fermiônico as partículas estão situadas no sítio central e num de seus primeiros vizinhos, uma vez que múltiplas ocupações são estritamente proibidas. Para que uma nova partícula seja criada com taxa k_c , no caso bosônico o sítio central deve ter pelo menos uma partícula, enquanto que no caso fermiônico, uma nova partícula é criada num dos primeiros vizinhos do sítio central caso este esteja ocupado. Note que ambas as reações simulam as reações químicas para o modelo da percolação direcionada. A etapa difusiva ocorre com taxa D , onde uma partícula move para um de seus vizinhos com igual probabilidade. Na formulação fermiônica, o vizinho deve necessariamente estar vazio.

5.2.1 Simulações numéricas

As simulações dependentes do tempo são iniciadas partindo-se de uma rede vazia com apenas duas partículas no sítio central para o caso bosônico e uma partícula no sítio central e nos seus primeiros vizinhos, para o caso fermiônico. Consideramos redes suficientemente grandes para impedir que o sistema alcance as bordas do sistema no caso das simulações de espalhamento. As simulações iniciam ao escolhermos com probabilidade $1/N_T$ uma partícula do sistema, sendo N_T o número total de partículas num dado instante de tempo t . Essa maneira de simularmos, em constraste com o procedimento

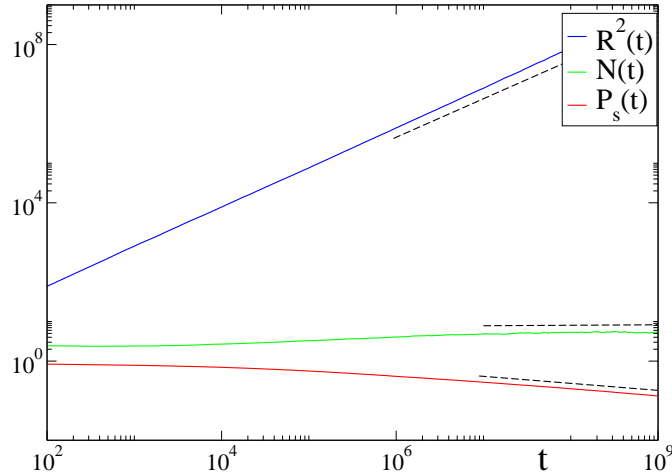


Figura 5.1: Evolução temporal da probabilidade de sobrevivência P_s , número total de partículas N e da distância quadrática média R^2 para a versão bosônica no ponto crítico $k_c = 0.1070$.

no qual um sítio qualquer do sistema é escolhido com probabilidade $1/L$ é uma maneira de otimizar as simulações, uma vez que é necessário realizarmos simulações muito longas. Caso o sítio central seja sorteado, com probabilidades $(1-D)k_c$ e $(1-D)k_a$ os processos de criação ou aniquilação são escolhidos respectivamente, e com probabilidade D uma etapa difusiva é sorteada. Sem qualquer perda de generalidade consideramos aqui os valores $D = 0.77$ e $k_a = 1$ para ambos os casos.

Para um sistema homogêneo nas proximidades do ponto crítico, as principais grandezas a serem obtidas são a probabilidade de sobrevivência $P_s(t)$, o número total de partículas $N(t)$ e o espalhamento de partículas com relação à semente inicial localizada na origem $R^2(t)$. Conforme mostramos anteriormente, essas quantidades seguem um comportamento do tipo lei de potência, dados por $P_s(t) \sim t^{-\delta}$, $N(t) \sim t^\eta$ e $R^2(t) \sim t^{2/z'}$, onde δ , η e z' são seus expoentes críticos associados. No presente caso, como não há homogeneidade, não é claro que essas grandezas devam seguir o comportamento algébrico descrito pelas equações acima. Desejamos verificar justamente se isso ocorre.

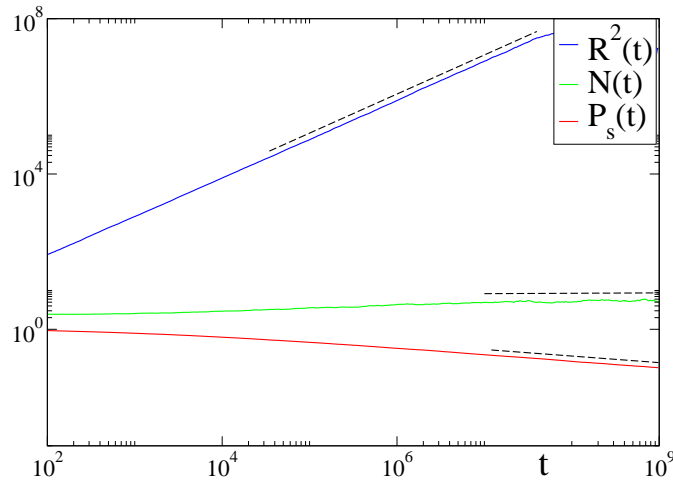


Figura 5.2: Evolução temporal da probabilidade de sobrevivência P_s , número total de partículas N e da distância quadrática média R^2 para a versão fermiônica no ponto crítico $k_c = 0.3180$.

Para um sistema puramente difusivo, pode-se mostrar [4] que $\eta = 0$ e $z = 1$ no ponto crítico. Como os modelos estudados aqui apresentam reação apenas no sítio central, o efeito de ruído foi reduzido a um grau mínimo de influência e portanto seu efeito não deve alterar os expoentes de campo médio.

Estimamos o ponto crítico como $k_c = 0.3180(2)$ e $k_c = 0.1070(5)$ para as versões bosônica e fermiônica, respectivamente, cujos valores do expoente η são $\eta = 0.003(5)$ e $\eta = 0.001(5)$ para as versões fermiônica e bosônica, respectivamente. O decaimento da probabilidade de sobrevivência também obedece um comportamento lei de potência, cujos expoentes medidos foram $\delta = 0.19(5)$ para ambos os casos. Esse valor também foi confirmado através da obtenção dos dos expoentes $\eta + \delta$ e η obtidos independentemente. Uma análise similar para $R^2(t)$ nos forneceu o expoente $z = 1.00(1)$, para ambos os casos. Dessa forma, os três expoentes críticos obtidos a partir das simulações dependentes do tempo são iguais, para ambas as formulações, como mostrado

nas figuras 5.1 e 5.2.

Uma outra análise que também realizamos neste trabalho consistiu em estudar o decaimento da densidade do sistema, partindo inicialmente de uma rede totalmente ocupada por partículas. Conforme mostrado na seção **2.3**, para um sistema homogêneo nas proximidades do ponto crítico, o decaimento da densidade de partículas ρ decai obedecendo a lei de potência dada por $\rho(t) \sim t^{-\theta}$, sendo θ seu expoente crítico associado. Entretanto, no nosso caso, a densidade decai de forma não algébrica. Simulacionalmente, isso pode ser entendido pelo fato de que a densidade do sistema varia apenas quando o setor reativo do sistema é escolhido. Como os sítios ocupados são escolhidos com igual probabilidade, o decaimento da densidade é um processo lento. Por esta razão, realizamos uma análise alternativa do decaimento da densidade, restringindo o cálculo apenas sobre o setor reativo do sistema. Nas figuras 5.3 e 5.4, mostramos o decaimento da densidade do sistema considerando apenas o setor reativo, onde o cálculo foi efetuado apenas sobre as configurações sobreviventes a cada instante de tempo. Se calcularmos o expoente de decaimento a partir da reta superior obtemos 0.19(1) e 0.21(1), para os casos fermiônico e bosônico, respectivamente. Uma maneira alternativa de compararmos a lei que governa o decaimento da densidade consiste em determinar o expoente θ' que une as curvas para diferentes tamanhos de sistema quando atingem o estado quasi-estacionário. Nesse caso, obtivemos $\theta' = 0.25(1)$ em ambos os casos.

Repetindo esta análise para diferentes tamanhos do sistema é possível também determinarmos o expoente β/ν_{\perp} , conforme mostrado na figura 5.5. Obtivemos os expoentes $\beta/\nu_{\perp} = 0.52(2)$ para ambos os casos, evidenciando que os modelos pertencem à mesma classe de universalidade, em contraste com a análise de Deloubrière e van Wijland [88] que obtiveram $\beta/\nu_{\perp} = 1$ e $\beta/\nu_{\perp} = 0.5$, para as versões fermiônica e bosônica.

Outra análise que nos mostrou que a restrição à múltiplas ocupações num mesmo sítio não altera o conjunto dos expoentes críticos é baseada num tra-

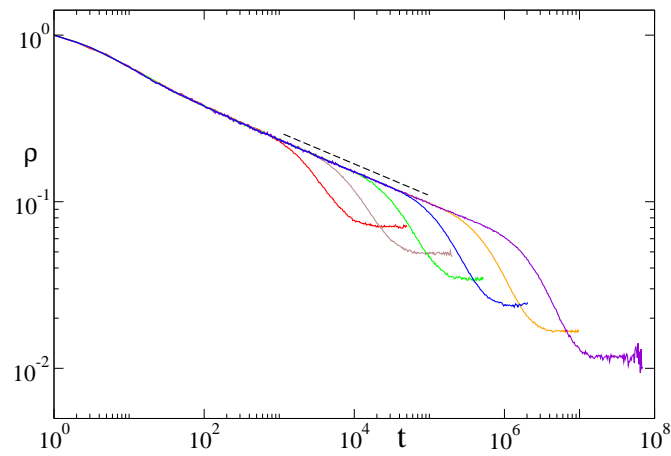


Figura 5.3: Decaimento da densidade do sítio central e seus primeiros vizinhos ρ para o caso fermiônico em $k_c = 0.3180$ para diversos tamanhos de sistema. A reta tem coeficiente angular $0.19(1)$.

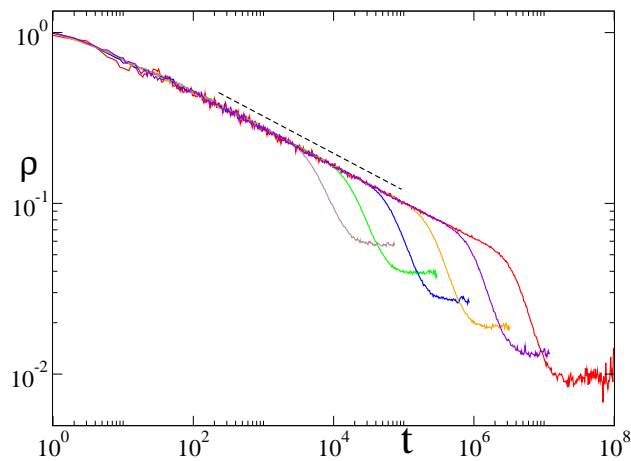


Figura 5.4: Decaimento da densidade do sítio central ρ para o caso bosônico em $k_c = 0.1070$ para diversos tamanhos de rede. A linha reta tem coeficiente angular $0.21(1)$.

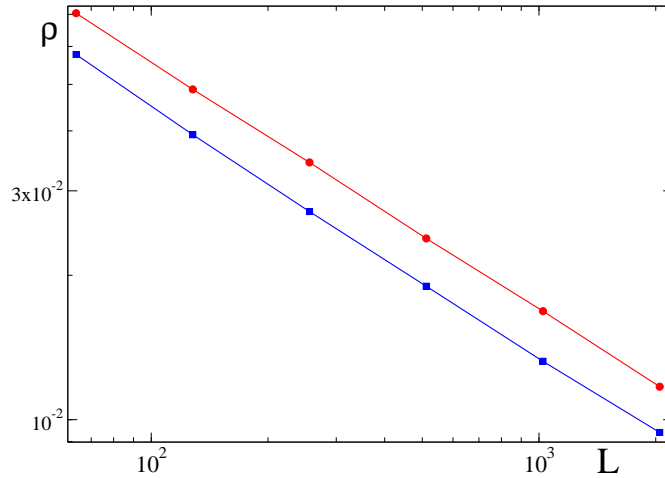


Figura 5.5: Densidade do sítio central ρ em função de L para ambos o modelo bosônico (quadrados) e fermiônico (círculos). Os expoentes medidos são $\beta/\nu_{\perp} = 0.52(2)$, em ambos os casos.

balho de H. Taitelbaum e colaboradores [89] que estudaram as propriedades espaço-temporais de um sistema composto por um único predador (“tigre”) e muitas presas (“coelhos”) que caminham aleatoriamente sobre os sítios de uma rede unidimensional. Neste modelo, o predador está fixo na origem e as presas executam um passeio aleatório sobre os sítios da rede. É importante notarmos a analogia existente entre este modelo e modelo estudado por nós aqui, no qual apenas um sítio reage enquanto os demais sítios se difundem. Entretanto, neste caso o sítio central apenas aniquila partículas. Isso equivale a tomar no nosso modelo $k_c = 0$ e proibir o sítio central de realizar difusão. Uma quantidade de interesse determinada dentro do contexto de predador e presas [89] é o valor médio da distância mínima L entre o predador e sua presa mais próxima. De acordo com Schoonover et al [90], a quantidade L apresenta o seguinte comportamento assintótico

$$L \sim t^{\alpha}, \quad (5.8)$$

onde $\alpha = 1/4$ [90]. Na figura 5.6 mostramos os resultados obtidos para

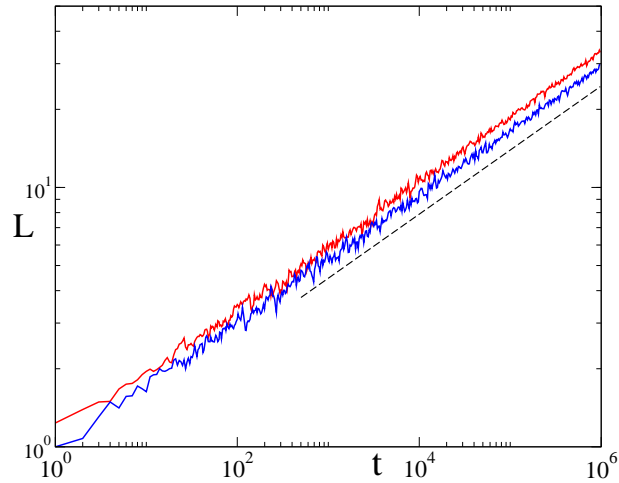


Figura 5.6: Gráfico log-log da distância média L em função do tempo. De cima para baixo, mostramos o caso bosônico e fermiônico, respectivamente.

a distância L considerando as versões fermiônica e bosônica dentro deste contexto. O nosso equivale ao modelo de Schoonover et al [90] tomando o limite $k_c = 0$ e impedindo o sítio central de realizar difusão. Obtivemos $\alpha = 0.25(1)$ as versões fermiônica e bosônica, respectivamente, corroborando dessa forma a equivalência entre as versões. Em suma, apresentamos aqui as versões fermiônica (a ocupação é restrita) e bosônica (a ocupação é irrestrita) de um modelo bastante simplificado para a percolação direcionada no qual a reação entre as partículas ocorre apenas no sítio central do sistema, enquanto os demais sítios apenas se difundem. As duas versões apresentam o mesmo conjunto de expoentes críticos, em contraste com os resultados obtidos por Deloubrière e van Wijland [88], suportando que o vínculo de exclusão entre as partículas não altera a classe de universalidade e portanto, o formalismo bosônico pode ser usado genericamente.

5.3 Formulação contínua

A proposta inicial deste trabalho consistia no estudo das formulações contínua e microscópica para ambos as versões bosônica e fermiônica. Entretanto, verificamos a existência transientes muito longos (da ordem de 10^8 “passos” de Monte Carlo) nas simulações das equações de Langevin, inviabilizando-nos uma análise mais precisa e conclusiva do caso contínuo. A abordagem contínua para esses problemas ainda está sendo investigada por nós.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Nesta tese de doutorado apresentamos um estudo sobre uma classe de sistemas irreversíveis, caracterizados pela existência de estados absorventes, através de abordagens distintas. Utilizamos aproximações de campo médio dinâmico, simulações numéricas usuais, mudança de ensemble e expansão em série perturbativa.

Na primeira parte desta tese, mostramos que quaisquer processos de reação e difusão com interações de curto alcance [19] podem ser estudados num outro ensemble, em que o número de partículas é constante. Exemplificamos esta nova abordagem para diversos processos irreversíveis com estados absorventes, cujos resultados são bem conhecidos na literatura. Além disso, mostramos que essa formulação também pode ser utilizada para descrever sistemas em equilíbrio termodinâmico, que são descritos pela distribuição de probabilidades de Gibbs [21]. Obtivemos resultados que estão em excelente concordância com suas respectivas versões ordinárias.

Embora a comportamento crítico dos modelos de criação por pares e trinças de partículas sejam bastante conhecidos, esta é a primeira vez que estes modelos, com regras de interação mais complexas, tem estudados por uma ferramenta que não seja simulacional. Além disso, os resultados provenientes através da técnica da expansão em série subcrítica forneceram as melhores

estimativas para o ponto crítico destes modelos. Além disso tem-se mostrado algumas dificuldades na geração de séries supercríticas para esses modelos. A utilização dessa abordagem poderia corroborar os nossos resultados [20] e aqueles obtidos recentemente [49] de que esses modelos apresentam um comportamento multicrítico no limite de altas difusões.

Finalmente, no último capítulo, apresentamos um estudo de um sistema bastante simplificado, no qual a reação acontece apenas no sítio central do sistema. Proposto inicialmente por Deloubrière e van Wijland [88], este modelo tinha como propósito apresentar um exemplo de problema no qual o vínculo de exclusão entre as partículas num mesmo sítio é fundamental e muda o comportamento crítico. Nossos resultados mostram justamente o contrário, que ambas descrições apresentam o mesmo conjunto de expoentes críticos e portanto, o vínculo de exclusão entre as partículas não altera o comportamento crítico. Ressaltamos ainda, que apesar da dificuldade em obter resultados conclusivos por meio da descrição contínua para esse modelo, isso seria bastante elucidante e complementaria os resultados obtidos para as versões microscópicas.

Há várias perspectivas de trabalhos futuros, sendo que algumas já estão em desenvolvimento. Recentemente propôs-se um modelo que simula o processo de contato com interações de longo alcance [54]. Os autores verificaram que o processo de contato com interação de longo alcance apresenta uma mudança na ordem da transição, tornando-se de primeira ordem sob determinadas condições de parâmetros. Seria interessante utilizar a abordagem desenvolvida nesta tese por dois motivos: A primeira motivação diz respeito a própria equivalência entre os ensembles. A equivalência entre o ensemble ordinário e conservativo tem sido provada e estudada para sistemas com interações de curto alcance, não para sistemas com interações de longo alcance. Portanto, o estudo de sistemas com características significativamente distintas contribuiria para a construção de uma teoria generalizada para os ensembles fora do equilíbrio. Um segundo aspecto a ser analisado diz res-

peito a mudança da ordem da transição de fase. Nesta tese, propusemos um critério a priori adequado e eficiente para a caracterização de transições de primeira ordem em sistemas com estados absorventes e exemplificamos em dois sistemas. Entretanto, a controvérsia sobre a existência de um comportamento multicrítico nesses modelos [20, 43, 49] poderia questionar a eficiência deste critério. Dessa forma, é desejável verificar sua aplicabilidade em outros sistemas, em particular nessa classe de problemas, cuja transição de primeira ordem não é questionada.

A utilização de outras técnicas, como a técnica da expansão em série, poderia ser útil na tentativa da elucidação da controvérsia sobre a existência de um comportamento multicrítico nos processos de contato de criação por pares e trincas de partículas na presença de difusão, visto que esta técnica não é simulacional. Além disso, ressaltamos expansões em série nunca tinha sido aplicadas nesses problemas e portanto, apresentamos uma contribuição original também nesse aspecto.

Outros assuntos que pretendo seguir nos próximos anos são o estudo dos algoritmos canônico e microcanônico que foram propostos nesta tese. Exemplificamos nosso método num único conjunto de parâmetros do modelo de gás de rede e seria portanto necessário considerarmos outros casos. Seria apropriado aplicar o presente método em outros problemas, principalmente aqueles que apresentam dificuldades na implementação de algoritmos grandecanônicos. Além disso, seria desejável verificar a dependência das quantidades intensivas com o tamanho do sistema para outros sistemas em ensembles canônico e microcanônico, uma vez que isso foi aplicado em pouquíssimos casos e de acordo com o nosso conhecimento, nosso trabalho é o primeiro em apresentar uma análise mais completa e detalhada sobre isso.

Finalmente, pretendo manter a colaboração científica, iniciada neste trabalho de doutorado, com o grupo de Física Estatística da Universidade de Granada. Dentre as linhas de pesquisa a serem desenvolvidas, destaco aqui o uso de equações de Langevin para a caracterização de sistemas fora do

equilíbrio.

Acreditamos que as técnicas desenvolvidas e trabalhadas ao longo desta tese possam constituir ferramentas importantes numa melhor caracterização e entendimento de problemas ainda em aberto na área da Mecânica Estatística.

Apêndice A

Aproximações de campo médio para o processo de contato de criação por pares

Conforme mencionamos anteriormente, as aproximações de campo médio, constituem uma ferramenta bastante útil na compreensão do sistema físico de interesse, pelo menos de um ponto de vista qualitativo.

No caso dos processos de contato de criação por pares e trincas de partículas, os resultados provenientes das simulações sugerem uma mudança na natureza da transição de fase para valores suficientemente altos da taxa de difusão D . A fim de verificarmos isto, do ponto de vista das aproximações de campo médio, determinamos as equações de evolução para as variáveis $P(1)$, $P(11)$, $P(101)$ e $P(111)$ que são dadas por

$$\frac{dP(1)}{dt} = P(011) - \alpha P(1), \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dP(11)}{dt} = (1 - D)\{P(011) + P(1011) - 2\alpha P(11)\} + 2D\{P(101) - P(110)\}, \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{dP(101)}{dt} = & (1 - D)\{P(11001) - 2\alpha P(101) - P(1101) + \alpha P(111)\} + \\ & + 2D\{P(011) - P(1001) - P(101) - P(0101)\}, \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \frac{dP(111)}{dt} = & (1 - D)\{P(1101) + P(011) + P(11011) - 3\alpha P(111)\} + \\ & + 2D\{P(1101) - P(1110)\}, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

onde $P(1)$, $P(11)$, $P(101)$ e $P(111)$ correspondem às médias $\langle \eta_i \rangle$, $\langle \eta_i \eta_j \rangle$, $\langle \eta_i \bar{\eta}_j \eta_k \rangle$ e $\langle \eta_i \eta_j \eta_k \rangle$, respectivamente e $\bar{\eta}_i \equiv 1 - \eta_i$.

Na aproximação de campo médio de um sítio, desacoplamos todas as variáveis de modo que $P(011) = P(0)P(1)^2$. Como $P(0)$ e $P(1)$ não são variáveis independentes, precisamos apenas de uma equação. Considerando a equação (A.1) na aproximação de um sítio temos

$$\frac{dx}{dt} = x^2(1 - x) - \alpha x, \quad (\text{A.5})$$

onde $x = P(1)$ e $1 - x = P(0)$. No estado estacionário, as soluções da equação acima são

$$x = 0, \quad (\text{A.6})$$

correspondendo ao estado absorvente e

$$\alpha = x(1 - x), \quad (\text{A.7})$$

correspondendo ao estado ativo. A equação acima sugere uma transição de primeira ordem a partir de $x = 1/2$, uma vez que α é uma função crescente com x para $x < 0.5$ e ponto de vista físico isto é incorreto, uma vez que aumentando (diminuindo) a taxa de aniquilação de partículas, a densidade x deve sempre diminuir (aumentar). Estas instabilidades físicas são típicas de soluções de campo médio que predizem transições de primeira ordem. Note que a equação acima é independente de taxa de difusão D , o que está em contraste com os resultados provenientes das simulações, pois a mudança na natureza da transição de fase ocorre no limite de valores altos de D . Para verificarmos se esta técnica prevê uma mudança na ordem da transição de fase para valores finitos de D é necessário avançar na ordem da aproximação.

Em nível de aproximação de dois sítios, pode-se mostrar [4] que na ausência de difusão a transição é de segunda ordem e torna-se descontínua para valores não nulos de difusão $D \neq 0$. Embora algum avanço já tenha sido alcançado em relação à aproximação de um sítio, parte dos resultados ainda são qualitativamente incorretos. Por esta razão, desenvolvemos aproximações em nível de três sítios, ou seja, consideramos probabilidades de três sítios. Neste nível de aproximação temos 4 variáveis independentes e desta forma, precisamos apenas de 4 equações. Considerando até correlações de três sítios, as equações (A.1), (A.2), (A.3) e (A.4) tornam-se

$$\frac{dx}{dt} = x - z - \alpha x, \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{dy}{dt} = (1 - D)\left\{y - z + \frac{w(y - z)}{x - y} - 2\alpha y\right\} + 2D\{w - y + z\}, \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dt} = & (1 - D)\left\{\frac{(y - z)(x - y - w)^2}{(x - y)(1 - 2x + y)} - \frac{(y - z)w}{x - y} - 2\alpha w + \alpha z\right\} + \\ & + 2D\left\{y - z - w + \frac{(x - y - w)^2}{1 - 2x + y} - \frac{x - 2y + z}{x - y}w\right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

e

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} = & (1 - D)\left\{y - z + \frac{y - z}{x - y}w - \frac{(y - z)^2 w}{(x - y)^2} - 3\alpha z\right\} + \\ & + 2D\left\{\frac{(y - z)w}{x - y} - \frac{(y - z)z}{y}\right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

onde $x \equiv P(1)$, $y \equiv P(11)$, $z \equiv P(111)$ e $w \equiv P(101)$.

Verifica-se uma mudança na natureza da transição de fase para valores finitos e não nulos de difusão, cujo ponto tricrítico ocorre aproximadamente em $D_t = 0.032$ e $\alpha_t = 0.1687$. Para o modelo de criação por trincas é necessário avançar na ordem da aproximação, passando para o nível de aproximação de 4 sítios [43]. Em nível de quatro sítios o ponto tricrítico ocorre em $D_t = 0.017$ [43]. Embora ambos os resultados concordem qualitativamente com os resultados das simulações, eles são muito menores que os mesmos.

Apêndice B

Laços nas isotermas de potencial químico e um novo critério para identificar transições de primeira ordem

A distribuição de probabilidades de encontrar um sistema finito com um número de partículas N no ensemble grande-canônico é dada por

$$P(T, V, \mu; N) = \frac{Z(T, V, N)e^{\beta\mu N}}{\Xi(T, V, \mu)}, \quad (\text{B.1})$$

onde $Z(T, V, N)$ e $\Xi(T, V, \mu)$ são as funções de partição canônica e grande-canônica respectivamente.

Para um certo valor de T, V, μ fixos, esta função apresenta um máximo em torno de um valor \bar{N} , de modo que

$$\left. \frac{\partial P(T, V, \mu; N)}{\partial N} \right|_{T, V, \mu; N=\bar{N}} = 0, \quad (\text{B.2})$$

que corresponde a escrever o potencial químico μ da seguinte forma

$$\mu = -k_B T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right|_{N=\bar{N}}. \quad (\text{B.3})$$

Embora esta expressão seja igual aquela obtida quando calculamos a função de partição de um sistema, estamos tratando aqui um sistema finito, e portanto, longe do limite termodinâmico.

O máximo de $P(T, V, \mu; N)$ em $N = \bar{N}$ no ensemble grande-canônico define um valor para o potencial químico $\mu = \bar{\mu}$ no ensemble canônico para um valor constante de \bar{N} . Dessa forma, o conjunto de extremos no ensemble grande-canônico produz uma função $\mu(N)$ com respeito ao ensemble canônico.

A existência de laços nas isotermas de potencial químico nas simulações de um ensemble canônico pode ser entendida através do argumento dado a seguir:

Derivando a expressão (B.3) com relação ao número de partículas para $N = \bar{N}$ temos

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{N=\bar{N}} = -\beta Z \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial N^2} - (\beta \mu)^2 Z \right) \Big|_{N=\bar{N}}. \quad (\text{B.4})$$

Tomando a derivada segunda de $P(T, V, \mu; N)$ em $N = \bar{N}$ temos

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial N^2} \right|_{N=\bar{N}} = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial N^2} - (\beta \mu)^2 Z \right) e^{\beta \mu N} \Big|_{N=\bar{N}}. \quad (\text{B.5})$$

Comparando as expressões acima, vemos que o máximo da distribuição de probabilidades leva à um potencial químico que é crescente com a densidade, enquanto um mínimo de $P(N)$ leva à um potencial químico que é decrescente com a densidade. Desta forma, uma distribuição de probabilidade com dois máximos e um mínimo entre eles, o que é observado em sistemas que apresentam transições de primeira ordem, leva à existências de *loops* (laços) nas isotermas de potencial químico.

No ensemble grande canônico, os laços nas isotermas estão ausentes uma vez que

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \beta \{ \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \} \geq 0, \quad (\text{B.6})$$

implicando que o potencial químico é sempre uma função monotônica crescente ou nula com a densidade.

De acordo com Hill [73], a origem dos laços nas isotermas de potencial químico provém de efeitos de interface entre as fases, onde em sistemas finitos os efeitos não são desprezíveis. Pode-se mostrar [73] que o valor máximo (ou mínimo) do potencial químico μ_{max} obedece a relação assintótica

$$\mu_0 - \mu_{max} \sim \frac{1}{L}, \quad (\text{B.7})$$

implicando que no limite termodinâmico os laços desaparecem tendo o valor μ_0 . Conforme foi mostrado na seção 3.5 não apenas o valor máximo e mínimo de μ obedece a equação acima, mas também todos os valores de potencial químico dentro da região de coexistência entre as fases.

Um outro aspecto bastante interessante observado nas isotermas de potencial químico é o fato de todas as isotermas cruzarem num único ponto independentemente do tamanho do sistema. Isto acontece tanto nas simulações do gás de rede quanto no modelo de gás de rede de duas espécies com vacâncias.

Para entendermos isto, podemos analisar a distribuição de probabilidade para as densidades próximo à coexistência de fases. Utilizando argumento similares ao de Privman [92], podemos escrever a distribuição de probabilidades no ensemble grande-canônico em torno dos pontos Q_0, M_0 da seguinte forma

$$P(Q, M; D, H) \sim \exp\{-\beta\Psi_0(H, D)\} \exp\left\{-V\frac{(q - q_0)^2}{2(\chi_D)_0} + V\frac{(m - m_0)^2}{2(\chi_H)_0}\right\}, \quad (\text{B.8})$$

onde $\Psi_0(H, D)$ é potencial grande canônico. Na coexistência de n fases, a distribuição de probabilidades pode ser aproximada por n gaussianas. No caso do modelo de gás de rede, onde duas fases coexistem (gás e líquido) temos a seguinte expressão

$$P(\rho, T, V) \sim \exp\left\{-\beta V\left[\frac{(\rho - \rho_{\text{gas}})^2}{2\chi_g}\right]\right\} + \exp\left\{-\beta V\left[\frac{(\rho - \rho_{\text{liq}})^2}{2\chi_l}\right]\right\}, \quad (\text{B.9})$$

cujos aspectos são mostrados na figura abaixo. Conforme mencionamos anteriormente, os valores extremos ρ_i da função densidade de probabilidade no

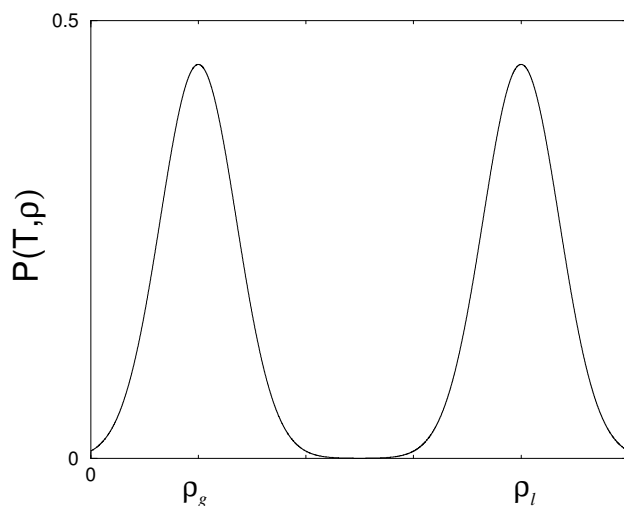


Figura B.1: Representação de dupla gaussiana para a coexistência de duas fases de densidades ρ_g e ρ_l . Os valores de $P(\rho, T)$ são arbitrários.

ensemble grande canônico definem uma função potencial químico μ_ρ no ensemble canônico. Em particular, o mínimo da equação acima com relação a ρ implica na seguinte relação

$$-\frac{(\rho - \rho_{\text{gas}})}{2\chi_g} \exp\left\{-\beta V\left[\frac{(\rho - \rho_{\text{gas}})^2}{2\chi_g}\right]\right\} - \frac{(\rho - \rho_{\text{liq}})}{2\chi_l} \exp\left\{-\beta V\left[\frac{(\rho - \rho_{\text{liq}})^2}{2\chi_l}\right]\right\} = 0. \quad (\text{B.10})$$

O gás de rede é completamente simétrico com relação as fases gasosa e líquida e por esta razão $\chi_l = \chi_g$. Definindo o valor da densidade $\bar{\rho}$ na qual a função densidade de probabilidade tem um mínimo, temos que

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{gas}}}{2}. \quad (\text{B.11})$$

A expressão acima diz que o mínimo da distribuição de probabilidade independe do tamanho do sistema L simulado, de modo que todas as isotermas encontrar-se-ão no mínimo $\rho = \bar{\rho}$. Como no ensemble grande canônico para o valor de $\bar{\mu}$ que define a coexistência entre as fases corresponde a uma distribuição de probabilidade que possui três extremos, a obtenção do valor de $\bar{\mu}$ correspondendo ao mínimo nos localiza então a linha de coexistência entre as fases no ensemble canônico.

No caso do gás de rede de duas espécies, temos dois parâmetros de ordem m e q . Analogamente ao que fizemos anteriormente, na coexistência de três fases, a distribuição de probabilidade em torno das fases gasosa, ($q_0 = q_{\text{gas}}, m_0 = 0$), fase rica em espécies A ($q_0 = q_{\text{liq}}, m_0 = m_1$) ou rica em espécies B ($q_0 = q_{\text{liq}}, m_0 = -m_1$)

$$P(q, m; D, H) \sim \exp\left\{-\beta V \left[\frac{(q - q_{\text{gas}})^2}{2(\chi_D)_{\text{gas}}} + \frac{m^2}{2(\chi_H)_{\text{gas}}} \right]\right\} + \\ + \exp\left\{-\beta V \left[\frac{(q - q_{\text{liq}})^2}{2(\chi_D)_{\text{liq}}} + \frac{(m - m_1)^2}{2(\chi_H)_{\text{liq}}} \right]\right\} + \exp\left\{-\beta V \left[\frac{(q - q_{\text{liq}})^2}{2(\chi_D)_{\text{liq}}} + \frac{(m + m_1)^2}{2(\chi_H)_{\text{liq}}} \right]\right\}. \quad (\text{B.12})$$

Definindo novamente o valor \bar{q} que minimiza a função acima (por simetria este mínimo deve estar localizado em $m = 0$), e expandindo a distribuição de probabilidade até primeira ordem ¹, obtemos a seguinte expressão:

$$V \frac{\bar{q} - q_{\text{gas}}}{(\chi_D)_{\text{gas}}} = -2V \frac{\bar{q} - q_{\text{liq}}}{(\chi_D)_{\text{liq}}}, \quad (\text{B.13})$$

que faz a localização do mínimo da distribuição ser independente de L , pois $\chi_D V^{-1} \sim o(1)$. Como este ponto independe do tamanho do sistema, todas as isotermas cruzar-se-ão e portanto ele localiza a coexistência entre fases. Para o caso particular que estamos estudando, é razoável supor que a largura de cada gaussiana seja a mesma, de modo que $(\chi_D)_{\text{gas}} = (\chi_D)_{\text{liq}}$. Obtemos então a relação

$$\bar{q} - q_{\text{gas}} = \frac{2}{3}(q_{\text{liq}} - q_{\text{gas}}). \quad (\text{B.14})$$

Definindo a quantidade α através da expressão

$$\alpha = \frac{\bar{q} - q_{\text{gas}}}{q_{\text{liq}} - q_{\text{gas}}}, \quad (\text{B.15})$$

temos que no ponto de cruzamento entre as isotermas obtemos $\alpha = 0.65(1)$ e $D = 8.000(2)$. Além dessas estimativas concordarem com outras análises

¹Isso pode ser justificado pelo fato de que nas proximidades do ponto de mínimo \bar{q} o valor de $P(q, m; D, H)$ é pequeno.

mostradas anteriormente, elas estão em excelente concordância com as estimativas obtidas através de simulações no ensemble grande-canônico, através de um algoritmo de *cluster*, conforme mostrado na figura B.2. Já no ensemble microcanônico, vimos que todas as curvas se cruzam independentemente do tamanho do sistema considerado em $q = 2/3$.

O cruzamento entre as isotermas também pode ser visto quando realizamos simulações numéricas no ensemble grande-canônico por meio de algoritmos de *cluster* [71], como mostra a figura abaixo

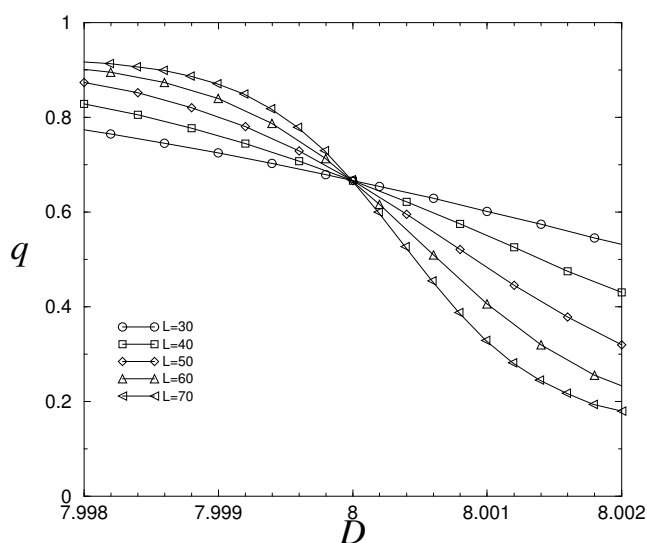


Figura B.2: Valores de q versus D no ensemble grande canônico simulados através de um algoritmo de *cluster* [71].

Vale a pena ressaltar que se utilizarmos algoritmos locais, do tipo Metropolis não haverá cruzamento entre as isotermas de $q \times D$, devido à presença de histerese.

Apêndice C

Dedução alternativa das fórmulas com respeito aos ensembles canônico e microcanônico para o gás de rede de duas espécies

Neste apêndice, mostraremos que as fórmulas para o cálculo das quantidades intensivas com respeito aos ensembles canônico e microcanônico que foram obtidas na seção **3.5.3** podem ser deduzidas de uma maneira mais direta.

Considere as funções $G_{1,0}(\sigma)$, $G_{-1,0}(\sigma)$ e $G_{1,1}(\sigma)$ deduzidas na seção **3.5.3** dadas por

$$\begin{aligned} G_{1,0}(\sigma) &= \exp\{\beta[(\sigma_i - 1 + \sigma_i^2)(\phi_i^1(\sigma) + H) \\ &+ (2\sigma_i^2 - 1)(\phi_i^2(\sigma) - D)]\}, \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

$$\begin{aligned} G_{-1,0}(\sigma) &= \exp\{\beta[(\sigma_i + 1 - \sigma_i^2)(\phi_i^1(\sigma) + H) \\ &+ (2\sigma_i^2 - 1)(\phi_i^2(\sigma) - D)]\}, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

**Dedução alternativa das fórmulas com respeito aos ensembles
160 canônico e microcanônico para o gás de rede de duas espécies**

e

$$G_{-1,1}(\sigma) = \exp\{2\beta\sigma_i(\phi_i^1(\sigma) + H)\}. \quad (\text{C.3})$$

A média de uma função $f(\sigma)$ no ensemble grande canônico é dada por

$$\langle f(\sigma) \rangle_{gc} = \sum_{\sigma} f(\sigma)P(\sigma). \quad (\text{C.4})$$

Considerando primeiramente a transição $1 \leftrightarrow 0$ e relacionando $P(\sigma)$ com $P(\sigma^i)$ e $G_{1,0}(\sigma)$, a equação acima pode ser escrita da seguinte forma

$$\langle f(\sigma) \rangle_{gc} = \sum_{\sigma^*} f(1 - \sigma^{*2})G(1 - \sigma^{*2})P(\sigma^*) + f(-1)P(-1), \quad (\text{C.5})$$

onde a somatória acima é restrita apenas a $\sigma^* = 0$ e $\sigma^* = 1$.

Escolhendo função $f(\sigma) = (\sigma_i + \sigma_i^2)/2$, de forma que $f(-1) = 0$ e utilizando a relação trivial $(1 - \sigma_i^2)\sigma_i = 0$, temos a seguinte relação

$$\begin{aligned} \langle \delta(\sigma_i, 1) \rangle_{gc} &= \langle \delta(\sigma_i, 0) \rangle_{gc} \\ &\times \exp\{\beta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma) + H - D)\}_{gc}, \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

ou

$$\exp\{\beta(D - H)\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0) \exp\{\beta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma))\} \rangle_{gc}}{\langle \delta(\sigma_i, 1) \rangle_{gc}}. \quad (\text{C.7})$$

Considere agora a transição $-1 \leftrightarrow 0$. A média de uma função $\bar{f}(\sigma)$ é dada por

$$\langle \bar{f}(\sigma) \rangle_{gc} = \sum_{\sigma^*} \bar{f}(1 - \sigma^{*2})G(1 - \sigma^{*2})P(\sigma^*) + \bar{f}(1)P(1). \quad (\text{C.8})$$

Analogamente ao que fizemos acima, considerando a grandeza $\bar{f}(\sigma) = (\sigma_i^2 - \sigma_i)/2$ de forma que $\bar{f}(1) = 0$, temos a relação

$$\exp\{\beta(H + D)\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0) \exp\{\beta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma))\} \rangle_{gc}}{\langle \delta(\sigma_i, -1) \rangle_{gc}}. \quad (\text{C.9})$$

Por um procedimento análogo, obtemos a relação

$$\exp\{-2\beta H\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, -1) \exp\{2\beta\phi_i^1(\sigma)\} \rangle_{gc}}{\langle \delta(\sigma_i, 1) \rangle_{gc}}, \quad (\text{C.10})$$

para a transição $-1 \leftrightarrow 1$.

Outra classe de fórmulas são deduzidas considerando transições que não alteram a energia total. Para a transição $1 \leftrightarrow 0$, considere a função $h(\sigma) = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_i^2)\delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E)$, onde E é um dos valores possíveis de $\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma)$. Usando a equação (C.5) e as hipóteses mencionadas anteriormente, obtemos a relação

$$\langle h(\sigma) \rangle_{\text{gc}} = \langle \delta(\sigma_i, 0)\delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E)\exp\{\beta(E + H - D)\} \rangle_{\text{gc}}, \quad (\text{C.11})$$

ou

$$\exp\{-\beta(E + H - D)\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0)\delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E) \rangle_{\text{gc}}}{\langle \delta(\sigma_i, 1)\delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E) \rangle_{\text{gc}}}. \quad (\text{C.12})$$

Utilizando o mesmo procedimento, escrevemos as relações

$$e^{\beta(-E+H+D)} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0)\delta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma), E) \rangle_{\text{gc}}}{\langle \delta(\sigma_i, -1)\delta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma), E) \rangle_{\text{gc}}}, \quad (\text{C.13})$$

para a transição $-1 \leftrightarrow 0$ e

$$\exp\{-2\beta(\bar{E} + H)\} = \frac{\langle (\delta(\sigma_i, -1))\delta(\phi_i^1(\sigma), \bar{E}) \rangle_{\text{gc}}}{\langle \delta(\sigma_i, 1)\delta(\phi_i^1(\sigma), \bar{E}) \rangle_{\text{gc}}}, \quad (\text{C.14})$$

para a transição $-1 \leftrightarrow 1$.

No ensemble canônico, a temperatura T e o número de partículas dados por M e Q são estritamente conservados. A distribuição canônica de probabilidades $P_c(\sigma)$ é dada por

$$P_c(\sigma) = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta\mathcal{H}(\sigma)\}\delta(\mathcal{M}(\sigma), M)\delta(\mathcal{Q}(\sigma), Q), \quad (\text{C.15})$$

onde Z é a função de partição canônica.

Assumindo a equivalência de ensembles, as equações (C.7) e (C.9) podem ser reescritas da seguinte forma

$$\exp\{\beta(D - H)\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0)\exp\{\beta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma))\} \rangle_{\text{c}}}{\frac{1}{2}(q + m)}, \quad (\text{C.16})$$

$$\exp\{\beta(H + D)\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0)\exp\{\beta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma))\} \rangle_{\text{c}}}{\frac{1}{2}(q - m)}, \quad (\text{C.17})$$

**Dedução alternativa das fórmulas com respeito aos ensembles
162 canônico e microcanônico para o gás de rede de duas espécies**

e

$$\exp\{-2\beta H\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, -1) \exp\{2\beta \phi_i^1(\sigma)\} \rangle_c}{\langle \delta(\sigma_i, 1) \rangle_c}, \quad (\text{C.18})$$

onde $\langle \dots \rangle_c$ denota a média com respeito ao ensemble, canônico onde $q = Q/V$ e $m = M/V$. Estas fórmulas nos permitem determinar os potenciais químicos, dados em termos de H e D , com respeito ao ensemble canônico, correspondendo aquelas obtidas na seção **3.5.3**.

No ensemble microcanônico, a energia total U , os números de partículas M e Q são fixos. Assumindo novamente a equivalência de ensembles, utilizamos a equação (C.12) para escrever a seguinte relação

$$\exp\{-\beta(E + H - D)\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0) \delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E) \rangle_{\text{mc}}}{\langle \delta(\sigma_i, 1) \delta(\phi_i^1(\sigma) + \phi_i^2(\sigma), E) \rangle_{\text{mc}}}, \quad (\text{C.19})$$

$$\exp\{\beta(-E + H + D)\} = \frac{\langle \delta(\sigma_i, 0) \delta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma), E) \rangle_{\text{mc}}}{\langle \delta(\sigma_i, -1) \delta(\phi_i^2(\sigma) - \phi_i^1(\sigma), E) \rangle_{\text{mc}}}, \quad (\text{C.20})$$

e

$$\exp\{-2\beta(\bar{E} + H)\} = \frac{\langle (\delta(\sigma_i, -1)) \delta(\phi_i^1(\sigma), \bar{E}) \rangle_{\text{mc}}}{\langle \delta(\sigma_i, 1) \delta(\phi_i^1(\sigma), \bar{E}) \rangle_{\text{mc}}}, \quad (\text{C.21})$$

onde o símbolo $\langle \dots \rangle_{\text{mc}}$ denota uma média sobre o ensemble microcanônico. Portanto, estas formulas nos permitem obter a temperatura T e os potenciais químicos H e D para um ensemble microcanônico.

Referências Bibliográficas

- [1] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, EDUSP, (1999).
- [2] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press Oxford, (1996).
- [3] H. Hinrichsen, *Adv. Phys.* **49**, 815 (2000).
- [4] J. Marro e R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice models*, Cambridge University Press, 1999.
- [5] T. Tomé e Mário J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, EDUSP, 2001.
- [6] O. Penrose, *Foundations of statistical mechanics*, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1937 (1979).
- [7] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and Natural Sciences*, Springer-Verlag, Berlim, 1985.
- [8] G. Gristein, C. Jayaprakash e Y. He, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2527 (1985).
- [9] T. E. Harris, *Ann. Probab.* **2**, 969 (1974).
- [10] E. Domany e W. Kinzel, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 311 (1984).
- [11] R. M. Ziff, E. Gulari e Y. Barshad, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2553 (1986).
- [12] I. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1465 (1993).

- [13] I. Jensen e R. Dickman, *J. Stat. Phys.* **71**, 89 (1993).
- [14] R. Dickman, *Phys. Rev. E* **50**, 4404 (1994).
- [15] I. Dornic, H. Chaté, e M. Muñoz, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 100601 (2005).
- [16] J. Hooyberghs e C. Vanderzande, *J. Phys. A* **33**, 907 (2000); *Phys. Rev. E*, **63**, 041109 (2001).
- [17] R. M. Ziff e B. J. Brosilow, *Phys. Rev. A* **46**, 4630 (1992).
- [18] T. Tomé e M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5643 (2001).
- [19] C. E. Fiore e M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **72**, 046137 (2005).
- [20] C. E. Fiore e M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **70**, 046131 (2004).
- [21] C. E. Fiore, V.B. Henriques e M. J. de Oliveira, *J. Chem. Phys.* **125**, 164509 (2006).
- [22] R. Dickman, *Phys. Rev. E* **66**, 036122 (2002).
- [23] M. Suzuki and M. Katori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**,1 (1986).
- [24] M. A. Muñoz, *Phys. Rev. E* **57**, 1377 (1998).
- [25] J. Cardy, <http://www-thphys.physics.ox.ac.uk/users/JohnCardy/home.html>.
- [26] A. Kamenev, cond-mat/0109316.
- [27] M. Creutz, *Quarks and Gluons on a lattice*, Cambridge University Press, 1983.
- [28] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth e A. H. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [29] W. W. Wood e F. R. Parker, *J. Chem. Phys.* **27**, 720 (1957).

- [30] P. Grassberger e A. de la Torre, *Ann. Phys*, **122**, 373 (1979).
- [31] G. A. Baker, *Quantitative Theory of Critical Phenomena*, (Academic Press, Boston, 1990).
- [32] A. J. Guttman, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol. 13, editado por C. Domb e J. L. Lebowitz (Academic Press, New York, 1989).
- [33] H. K. Jansen, *Z. Phys. B*, **58**, 311 (1985).
- [34] M. A. Muñoz, *Equaciones de Fockker Planck y Teoria de Campos fuera del equilibrio*, tese de doutorado apresentada à Universidade de Granada, Espanha (1994).
- [35] M. A. Muñoz, cond-mat /0303650.
- [36] M. Kardar, G. Parisi e Y.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 889 (1989).
- [37] H. J. Hilhorst e F. van Wijland, *Phys. Rev. E* **65**, 035103 (2002).
- [38] M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E*, **67** , 027104 (2003).
- [39] M. M. S. Sabag e M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **66**, 036115 (2002).
- [40] C. S. Shida e V. B. Henriques, *J. Chem. Phys*, **115**, 8655 (2001).
- [41] C. S. Shida, V.B. Henriques e M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **68**, 066125 (2003).
- [42] Como exemplos de algoritmos microcanônicos propostos na literatura, temos os trabalhos de M. Creutz, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1411 (1983) e W. M. Lang e D. Stauffer, *J. Phys. A* **20**, 5413 (1987).
- [43] R. Dickman e T. Tomé, *Phys. Rev. A* **44**, 4833 (1991).
- [44] R. Dickman e M. A. F. de Menezes, *Phys. Rev. E* **66** 045101 (2002); S. C. Park e H. Park, *Phys. Rev. Lett* **94** 065701 (2005).

- [45] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena* (World Scientific, Singapore, 1992), 2nd ed.
- [46] H.-M. Boker e P. Grassberger, *Physica A*, **453** (1999).
- [47] I. Jensen e R. Dickman, *J. Phys. A* **26**, L151 (1993).
- [48] H. Hinrichsen, cond-mat/0006212.
- [49] G. Cardozo e J.F. Fontanari, *Eur. Phys. Journal B*, **51** 555 (2006).
- [50] R. Dickman, *Phys. Rev. B* **40**, 7005 (1989).
- [51] R. Dickman, *Phys. Rev. A* **42**, 6985 (1990).
- [52] I. Jensen e R. Dickman, *Phys. Rev. E*, **48**, 1710 (1993).
- [53] R. Dickman e J. K. L. da Silva, *Phys. Rev. E*, **58**, 4266 (1998).
- [54] F. Ginelli, H. Hinrichsen, R. Livi, D. Mukamel e A. Politi, *Phys. Rev. E*, **71**, 026121 (2005).
- [55] K. Kawasaki, *Phase Transition and critical phenomena*, editado por C. Domb e M. S. Green (Academic Press, London, 1972), Vol. 2, p.443.
- [56] E. Marinari e G. Parisi, *Europhys Lett.* **19**(6), 451 (1992).
- [57] B. A. Berg e T. Neuhaus, *Phys. Lett. B* **267**, 249 (1991).
- [58] R. H. Swendsen e J. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 86 (1987).
- [59] U. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 361 (1989).
- [60] M. B. Bouabci e C. E. I. Carneiro, *Phys. Rev. B* **54**, 359 (1996).
- [61] M. Girardi, V. B. Henriques e W. Figueiredo, *Chem. Phys.* **316**, 117 (2005).

- [62] Veja por exemplo, os trabalhos B. Widom, J. Chem. Phys. **39**, 2808 (1963) e M. J. de Oliveira, Phys. Lett. A **91**, 234 (1982).
- [63] K. K. Mon e R. B. Griffiths, Phys. Rev. A **31**, 956 (1984).
- [64] M. Borowko, R. Zagórski e A. Malijevský, J. Chem. Phys. **112**, 2315 (1999).
- [65] F. C. Cardoso *Miscelização: diagramas de fase e potencial químico*, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, (2004).
- [66] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).
- [67] T. D. Lee e C. N. Yang, Phys. Rev. **87**, 410 (1952).
- [68] J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon Press Oxford, (1993).
- [69] M. Blume, V. J. Emery, e R. B. Griffiths, Phys. Rev. A **4**, 1071 (1971).
- [70] W. Hoston e A. N. Berker, Phys. Rev. Lett. **67**, 1027 (1991).
- [71] C. E. Fiore, *Simulações numéricas de modelos de monocamadas de Langmuir*, dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, (2003).
- [72] M. S. S. Challa, D. P. Landau e K. Binder, Phys. Rev. B **34**, 1841 (1986).
- [73] T. L. Hill, *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*, (Dover, 1987).
- [74] R. Dickman, M. A. Muñoz, A. Vespignani e S. Zapperi. Braz. J. Phys. **30**, 27 (2000); A. Vespignani, R. Dickman, M. A. Muñoz e S. Zapperi, Phys. Rev. E **62**, 4564 (2000).

- [75] R. Dickman, T. Tomé e M. J. de Oliveira, Phys. Rev. E **66**, 016111 (2002).
- [76] M. Rossi, R. Pastor-Satorras, e A. Vespignani, Phys. Rev. Lett. **85**, 1803 (2000), S. Lubeck, Phys. Rev. E **64**, 016123 (2001); Phys. Rev. E **68**, 056102 (2003).
- [77] R. Pastor-Satorras e A. Vespignani, Phys. Rev. E **62**, R5875 (2000).
- [78] M. J. de Oliveira, J. Phys. A **39**, 11131 (2006).
- [79] R. Dickman, Phys. Rev. E **73**, 036131 (2006).
- [80] I. Jensen e R. Dickman, Physica A. **203**, 175 (1994).
- [81] T. Tomé e M. J. de Oliveira, Phys. Rev. E **72**, 026130 (2005).
- [82] R. Dickman e I. Jensen, Phys. Rev. Lett **67**, 2391 (1991).
- [83] W. G. Dantas e J. F. Stilck, J. Phys. A, **38**, 5841 (2005).
- [84] C. E. Fiore e M. J. de Oliveira, cond-mat/0603724.
- [85] W. G. Dantas e J. F. Stilck, comunicação particular.
- [86] W. G. Dantas, *Estudo de propriedades críticas para modelos de rede com estados absorventes*, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, (2006).
- [87] R. Dickman e M. Burschka Phys. Lett A **127**, 132 (1988).
- [88] O. Deloubrière e F. van Wijland, Phys. Rev. E, **65**, 046104 (2002).
- [89] H. Taitelbaum, Z. Koza, T. Yanir e G. H. Weiss, Physica A **266**, 280 (1999).
- [90] R. Schoonover, D. Ben-Avraham, S. Havlin, R. Kopelman e G. H. Weiss, Physica A **171**, 232 (1991).

-
- [91] W. G. Dantas e J. F. Stilck, cond-mat/0509813.
- [92] D. P. Landau, in *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems* (World Scientific, Singapore, 1990), edited by V. Privman, p. 223.