



**UNIDAD IZTAPALAPA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E**  
**INGENIERÍA**  
**POSGRADO EN QUÍMICA**  
**FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES**

**“Estudio de Oscilaciones en la Reacción de NO+CO  
sobre Pt(100) por Simulaciones de Monte Carlo”**

Tesis para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias (Química)  
Presenta el I. Q. I.

**Salomón de Jesús Alas Guardado**

Asesores:

Dr. Isaac Kornhauser Straus  
(Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México)

Dr. Giorgio Zgrablich Pollio  
(Universidad Nacional de San Luis, Argentina)

México D. F., Septiembre, 2006

**Estudio de Oscilaciones en la Reacción de NO+CO  
sobre Pt(100) por Simulaciones de Monte Carlo**

# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Bibliografía	5
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Antecedentes</b>	<b>7</b>
1.1 Especificaciones de la superficie de Pt(100)	7
1.2 Oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100)	8
1.2.1 Análisis experimental	8
1.2.2 Análisis numérico	11
1.3 Reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100)	12
1.3.1 Análisis experimental	12
1.3.2 Análisis numérico	17
1.4 Reducción de NO por CO sobre la superficie de Rh(111)	18
1.5 Hipótesis	20
1.6 Objetivos	21
1.6.1 Objetivo general	21
1.6.2 Objetivos particulares	21
1.7 Conclusiones	22
1.8 Bibliografía	22
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Modelo y método de simulación</b>	<b>27</b>
2.1 Modelo	27
2.1.1 Adsorción y desorción de CO	28
2.1.2 Adsorción disociativa de O <sub>2(gas)</sub>	30
2.1.3 Producción de CO <sub>2(gas)</sub>	30
2.1.4 Difusión de CO <sub>(ads)</sub> y O <sub>(ads)</sub>	31
2.1.5 Transformación de la superficie de Pt(100)	32
2.1.6 Restricciones en el modelo HS	34
2.2 Método de simulación	35
2.2.1 Monte Carlo en el equilibrio	37
2.2.2 Monte Carlo fuera del equilibrio	39
2.3 Conclusiones	40
2.4 Bibliografía	41
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100)</b>	<b>43</b>
3.1 Algoritmo de simulación	43
3.1.1 Adsorción	43
3.1.2 Desorción	43
3.1.3 Difusión	44
3.1.4 Producción de CO <sub>2(gas)</sub>	44
3.1.5 Transformación de la superficie	44
3.2 Resultados y discusión	44

3.2.1 Mecanismo sincronizado	44
3.2.2 Efecto de la difusión	47
3.2.3 Efecto de la desorción	48
3.2.4 Efecto de las transformaciones de la superficie	50
3.2.5 Efecto del tamaño de red	52
3.2.6 Efecto de la $p\text{CO}$	54
3.3 Conclusiones	58
3.4 Bibliografía	59
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100): parte I</b>	<b>61</b>
4.1 Modelo	61
4.1.1 Adsorción y desorción de NO	62
4.1.2 Difusión de $\text{NO}_{(\text{ads})}$	62
4.1.3 Disociación de $\text{NO}_{(\text{ads})}$	62
4.1.4 Producción de $\text{N}_{2(\text{gas})}$	62
4.1.5 Transformación de la superficie: entrapamiento	63
4.2 Algoritmo de simulación	65
4.2.1 Adsorción	65
4.2.2 Desorción	65
4.2.3 Difusión	65
4.2.4 Disociación de $\text{NO}_{(\text{ads})}$	65
4.2.5 Producción de $\text{N}_{2(\text{gas})}$	65
4.2.6 Producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$	65
4.2.7 Transformación de la superficie	65
4.3 Resultados y discusión	66
4.3.1 Efecto de las presiones parciales	67
4.3.2 Efecto de desorción de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ y de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ y de la disociación de $\text{NO}_{(\text{ads})}$	67
4.3.3 Efecto de la difusión	69
4.3.4 Mecanismo sincronizado	70
4.3.5 Influencia de las transformaciones de la superficie	71
4.3.6 Efecto del tamaño de red	72
4.4 Conclusiones	72
4.5 Bibliografía	73
<b>Capítulo 5</b>	
<b>Reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100): parte II</b>	<b>75</b>
5.1 Modelo	75
5.1.1 Adsorción y desorción de NO	75
5.1.2 Difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ y de $\text{NO}_{(\text{ads})}$	75
5.1.3 Producción de $\text{N}_{2(\text{gas})}$	76
5.1.4 Transformación de la superficie: nucleación y entrapamiento	76
5.2 Algoritmo de simulación	78
5.2.1 Transformación de la superficie: nucleación y entrapamiento	78
5.3 Resultados y discusión	78
5.3.1 Mecanismo sincronizado	79
5.3.2 Efecto de la difusión	81

---

5.3.3 Efecto de la desorción	83
5.3.4 Efecto de la disociación de NO <sub>(ads)</sub>	84
5.3.5 Efecto de las transformaciones de la superficie	84
5.3.6 Efecto del tamaño de red	86
5.4 Conclusiones	87
5.5 Bibliografía	88
<b>Capítulo 6</b>	
<b>Reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100): parte III</b>	<b>89</b>
6.1 Modelo	89
6.1.1 Difusión de CO <sub>(ads)</sub> y de NO <sub>(ads)</sub>	89
6.1.2 Disociación de NO <sub>(ads)</sub>	90
6.1.3 Producción de N <sub>2(gas)</sub>	90
6.2 Algoritmo de simulación	91
6.2.1 Disociación de NO <sub>(ads)</sub>	92
6.2.2 Producción de N <sub>2(gas)</sub>	92
6.3 Resultados y discusión	92
6.3.1 Mecanismo sincronizado	93
6.3.2 Efecto de la difusión	95
6.3.3 Efecto de la desorción	97
6.3.4 Efecto de la disociación de NO <sub>(ads)</sub>	100
6.3.5 Efecto de la producción de N <sub>2(gas)</sub>	103
6.3.6 Efecto de las transformaciones de la superficie	104
6.3.7 Efecto del tamaño de red	105
6.3.8 Influencia de la temperatura	106
6.4 Conclusiones	108
6.5 Bibliografía	110
<b>Conclusiones generales y perspectivas</b>	<b>113</b>
Conclusiones generales	113
Perspectivas	115
Bibliografía	116
<b>Apéndice A</b>	
<b>Deducción de la Ecuación Maestra</b>	<b>117</b>
A.1 Introducción	117
A.2 Procesos de Markov	119
A.3 Ecuación Maestra	120
A.4 Bibliografía	122
<b>Apéndice B</b>	
<b>Monte Carlo dinámico</b>	<b>123</b>
B.1 Monte Carlo dinámico	123
B.2 Bibliografía	125

---

<b>Apéndice C</b>	
<b>Glosario de símbolos y acrónimos</b>	<b>127</b>
C.1 Glosario de símbolos	127
C.2 Glosario de acrónimos	128

## Introducción

En años recientes, el estudio de los sistemas no lineales ha llegado a ser un tema común tanto en las ciencias naturales como en las ciencias sociales. El análisis de los fenómenos no lineales se desarrolla principalmente en el estudio de la ciencia de los sistemas complejos; de los cuales se pueden mencionar la formación de oscilaciones, patrones espaciales y caos. En la actualidad, aún no se tiene una definición universal de lo que significa complejidad, pero si se poseen los elementos necesarios para entender cuales son los fenómenos que producen la aparición de un sistema complejo.

Un sistema complejo aparece lejos o fuera del equilibrio y se mantiene en un estado estable mediante la aportación constante de energía externa. Si un sistema se aleja de su situación de equilibrio, normalmente muestra una gran capacidad de adaptarse para responder a estos cambios. Pero cuando el cambio es muy fuerte, llega un momento en el que ya no es capaz de realizar la adaptación y entonces pueden suceder dos cosas: o se impone el desorden y el sistema se destruye o, por mecanismos de autoorganización, el sistema se renueva mediante fluctuaciones y alcanza un nuevo estado estable, diferente del anterior. En este último caso se ha producido una evolución positiva y por lo general aparecen estructuras muy ordenadas. Por tanto, estos sistemas son capaces de crear un orden espacial (ruptura de simetría) en donde no lo había anteriormente, sin que tal orden haya sido especificado de antemano en el diseño del sistema, así se tiene un orden emergente y el sistema espontáneamente se autoorganiza para alcanzarlo. A estos comportamientos que se encuentran fuera del equilibrio han sido denominados por Prigogine como "estructuras disipativas" [1-3]. De tal manera, una estructura disipativa aparece cuando el medio externo mantiene un estado de inestabilidad en el sistema tal que posibilita la amplificación de las fluctuaciones en éste y conduce a estados macroscópicamente más organizados.

En la naturaleza se pueden observar fenómenos complejos similares en sistemas muy diferentes, por ejemplo, la formación de ondas en espiral en una reacción química, también puede ser observada en la actividad cardiaca del corazón o en un modelo matemático de dinámica de poblaciones o en medios granulares bajo la acción de energía mecánica en pulsos o en el crecimiento de microorganismos, a causa de la autoorganización del gran número de individuos, esto muestra que los comportamientos no son inducidos por las propiedades microscópicas del sistema, sino más bien por los efectos colectivos de éstos.

De esta manera un sistema complejo se encuentra constituido por un conjunto grande de componentes individuales (átomos, moléculas, células, microorganismos, etc.) que interactúan entre sí y que pueden modificar sus estados internos como producto de tales interacciones; provocando de manera espontánea la aparición de diversos comportamientos dinámicos a nivel macroscópico. Estos elementos, debido a sus interacciones, generan toda una gama de fenómenos colectivos y globales, provocando en el sistema conductas específicas, que no están definidas y no pueden ser explicadas si se les trata en forma aislada. Entre tales fenómenos se encuentran: oscilaciones, caos, formación de patrones, resonancias, etc.; los cuales son estudiados con gran interés en disciplinas científicas como son física, química, matemáticas, biología, economía, sociología, etcétera.

En ciencias químicas, los primeros estudios acerca de estos fenómenos intrigantes fueron llevados a cabo a principios del siglo pasado. Lotka en 1920 desarrolló el primer modelo que predecía oscilaciones en dos reacciones catalíticas consecutivas [4]. Al mismo

tiempo, Bray publicó el primer reporte sobre la observación de oscilaciones químicas homogéneas en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno en fase líquida [5]. En 1952, Turing estudió un sistema de sustancias químicas llamada “morphogens”, el cual forma patrones espaciales autoorganizados, y dedujo que el comportamiento del sistema era posible si la difusión de las sustancias químicas se encontraba ligada a las reacciones químicas entre las especies, constituyendo un sistema de reacción-difusión [6]. En los años cincuenta y sesenta los soviéticos Belousov y Zhabotinsky (BZ) hicieron una mezcla en fase líquida de iones bromato y cerio con ácidos malónico y sulfúrico, observaron que el sistema presentaba una variedad de patrones espaciales sin que fuera agitado, sino que de manera espontánea el fenómeno podía ser observado [7] (figura 1), así de manera contundente se comprobó que existían sistemas químicos que oscilaban y formaban patrones espaciales. Después de esto, las aportaciones teóricas de Prigogine y colaboradores mostraron una interesante variedad de fenómenos temporales y espaciales en este campo [8]. Un paso crucial fue el desarrollo de un mecanismo detallado de la famosa reacción de BZ por Field, Körös y Noyes [9]. Ellos hicieron una simulación numérica de una lista de alrededor de 20 pasos elementales que constituyen a la reacción general y confirmaron que los fenómenos químicos podrían ser explicados tanto por las principales ecuaciones cinéticas como por la reacción normal. Demostrando que dichos análisis eran tan válidos como el estudio experimental. Desde entonces, se han observado oscilaciones cinéticas, caos y formación de patrones en alrededor de 30 reacciones en fase líquida y gaseosa [10-13].

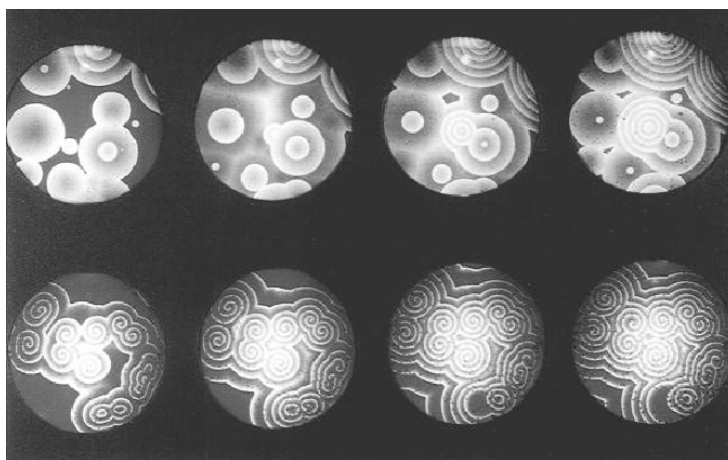


Figura 1. Ondas químicas en la reacción de BZ. Arriba: patrones tipo célula y tiro al blanco (target). Abajo: ondas espirales. Cada fotografía de ambas secuencias se tomaron en intervalos de 60 segundos. Figura reimpressa de la ref. [12].

Particularmente, en la química de catálisis heterogénea, los mismos fenómenos han sido observados en una cantidad relativamente pequeña de reacciones; por lo general, es característico que dichos sistemas presenten un ciclo catalítico muy inestable combinado a un proceso ligeramente lento, por ejemplo: la formación de óxido y la deposición de carbón sobre la superficie (defectos superficiales) o a la reestructuración de la superficie causada por algún adsorbato [14]. Así, ha sido posible observar varios comportamientos complejos en más de 20 reacciones en diversos tipos de metales nobles policristalinos y monocristalinos y en catalizadores soportados con  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes condiciones de



presión y temperatura [14-16]. Los primeros trabajos publicados en esta rama se realizaron en los años setenta. Hugo, brevemente menciona que observó oscilaciones durante la oxidación de CO sobre Pt en un reactor catalítico [17]. Wicke *et al.* encontraron el mismo fenómeno a temperaturas variables en la oxidación de CO y H<sub>2</sub> en reactores catalíticos soportados con catalizadores de Pt y Ni, respectivamente [18]. Belyaev y colaboradores reportaron oscilaciones en la reacción de H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> sobre una lámina de Ni a condiciones isotérmicas [19]. Mientras que en 1981, Lintz *et al.* reportan por primera vez oscilaciones cinéticas en la reacción NO+CO en una placa de Pt [20]. Mencionar todas las reacciones en las que se han observado fenómenos complejos en catálisis heterogénea y sus respectivos descubridores sería una tarea ardua, aquí solo se han presentado algunos casos; la tabla 1 muestra un resumen de las reacciones más importantes a las condiciones experimentales que se han realizado.

Reacción	Catalizador	Tipo	Intervalo de $p$ (Pa)
CO+O <sub>2</sub>	Pt, Pd, Rh, Ir, CuO	M, P, S	atm – 10 <sup>-4</sup>
NO+CO	Pt, Pd, Rh	M, P, S	atm – 10 <sup>-7</sup>
NO+H <sub>2</sub>	Pt, Rh	M	10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-5</sup>
NO+NH <sub>3</sub>	Pt, Rh	M, P	atm – 10 <sup>-4</sup>
NO+propeno	Pt	P	atm
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pt, Pd, Rh, Ni	M, P, S	atm – 10 <sup>-2</sup>
NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	Pt	P	atm – 100
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> +O <sub>2</sub>	Pt, Pd, Rh, Ag, CuO, zeolitas	P, S	atm
CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-MgO	P, S	atm
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> OH+O <sub>2</sub>	Pt, Pd, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , zeolitas	P, S	atm
CO+H <sub>2</sub>	Pd, Fe	P, S	atm
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	Pt, Pd, Ni	P, S	atm
PhNO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	Ni, Cu	P, S	atm
CH <sub>3</sub> OH+H <sub>2</sub>	zeolita	P, S	atm
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> *	Pt, Rh, Ir	P, S	atm – 100
H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	Pt	M	10 <sup>-4</sup>

Tabla 1. Ejemplos de reacciones catalíticas heterogéneas que presentan oscilaciones cinéticas. El tipo de catalizador se indica como: M = monocristal; P = policristal, incluyendo filamentos, cintas, películas y laminas; S = catalizadores soportados. \*Es una reacción de descomposición. La abreviación “atm” indica presión atmosférica. Tabla adaptada de las referencias bibliográficas [14-16].

Después del descubrimiento de oscilaciones en la reacción de oxidación de CO, numerosos modelos fueron sugeridos para explicar el origen de las inestabilidades cinéticas de la reacción. Para verificar los mecanismos propuestos fue necesario crear técnicas muy sensibles a los cambios que experimenta la superficie, en el transcurso de los procesos que realizan las especies químicas sobre ella (adsorción, desorción, difusión, reacción, etc.) [21]. Se observó que los modelos matemáticos formulados para explicar los mecanismos de reacción causantes de la aparición de oscilaciones, podían ser comprobados llevando a cabo los experimentos en superficies bastante perfectas, es decir, sin defectos superficiales, lo cual fue proporcionado por los monocristales de metales nobles [22,23]. Debido a este desarrollo, se distinguen dos tipos de investigaciones experimentales: 1) experimentos con

superficies policristalinas o catalizadores soportados a condiciones de temperatura variable y a presiones altas ( $p > 100$  Pa), y 2) experimentos con monocristales con diferentes orientaciones a condiciones isotérmicas y a presiones bajas ( $p < 0.1$  Pa). Siendo en estos últimos en donde tales fenómenos pueden ser detectados con mayor facilidad; aportando una gran cantidad de datos importantes acerca de la aparición de éstos. Así, los datos pueden ser usados para desarrollar y evaluar mejores modelos teóricos basados en las propiedades microscópicas del sistema.

Sin embargo, los estudios de oscilaciones, formación de patrones, comportamientos caóticos, etc. observados en monocristales han sido realizados únicamente en un pequeño intervalo de reacciones catalíticas; en la mayoría de los casos han sido conducidos a dos tipos de reacciones: 1) la oxidación catalítica de CO sobre superficies de Pt, en las caras (111), (110) y (100), y de Pd en las orientaciones (111) y (110); y 2) en la reducción de NO por agentes como CO, H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> sobre superficies de Pt y de Rh en las caras (100) y (110), respectivamente [15,16].

Además, del largo camino que ha llevado la elaboración de diferentes técnicas experimentales muy específicas para detectar los fenómenos superficiales en las dos reacciones, otra tarea importante de los investigadores es realizar las simulaciones cinéticas de cada una de ellas, lo cual no ha sido fácil, por el hecho de que éstas ocurren por una multitud de pasos elementales y los procesos son usualmente complicados, principalmente por las interacciones laterales que tienen los adsorbatos entre ellos sobre la superficie metálica, siendo un desafío para los químicos y los físicos identificar tales pasos e interpretar los procesos que se llevan a cabo en el transcurso de las reacciones. Entender completamente por que estos sistemas tan sencillos (en apariencia) presentan toda una variedad de comportamientos complejos y cuales son las fuerzas que permiten que ellos ocurran todavía está lejano.

El estudio teórico de las reacciones cinéticas en catálisis heterogénea pueden ser descritas matemáticamente empleando la aproximación de campo medio (MF) con las ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE's) más simples de la ley de acción de masas, y si es necesario combinarlas con la ley de Fick para la difusión de reactantes: ecuaciones de reacción-difusión [2,24,25]. Sin embargo, estos métodos son fundamentalmente limitados, debido a que siempre consideran cubrimientos promedios de moléculas o de sitios reactivos en la superficie. Otra alternativa, es utilizar aproximaciones cuasi-químicas (QQ), en donde se toman en cuenta correlaciones de corto alcance, es decir, se considera en detalle las interacciones entre las especies, pero la aproximación no es fácilmente generalizada, en este caso a una superficie heterogénea, debido a que se sobrevalúan los estados permitidos del sistema [25].

Con tales limitaciones, surge claramente la necesidad de contar con métodos de análisis alternativos que permitan superarlas. De aquí aparece una herramienta muy útil, el método de Monte Carlo (MC), que considera ambientes locales de manera exacta y puede ser generalizado en cualquier tipo de sistema, siempre y cuando el modelo esté bien planteado, lo cual hace que este tipo de simulación supere a las de MF y QQ. Además, si se quiere simular el comportamiento estocástico en la escala de tiempo de las reacciones químicas, la simulación de MC es el único método viable, así, al utilizar una simulación de este tipo se puede estudiar la influencia y las fluctuaciones microscópicas de las reacciones en los fenómenos mesoscópicos o macroscópicos [26]. Un uso más sofisticado del método de MC es proporcionado por las simulaciones de Monte Carlo Dinámico (DMC), en la cual la

dependencia del tiempo es corregida y el comportamiento del sistema, en el caso de que sea catalítico, es simulado en el tiempo real [27].

Junto a las aproximaciones y a los métodos de simulación, es necesario crear buenos modelos que deben ser capaces de describir y predecir los principales procesos que influyen en la aparición de los diferentes comportamientos en el sistema, tomando en cuenta las principales evidencias experimentales de éstos. Muchos modelos han sido propuestos para describir la formación de oscilaciones, patrones y caos en las reacciones de oxidación de CO y de reducción de NO por CO, H<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub> en diferentes superficies monocristalinas, utilizando principalmente aproximaciones de MF y métodos de simulación de MC [14-16,28].

Por dichos motivos, el presente trabajo de tesis doctoral, pretende contribuir un poco al estudio de estos fenómenos en las reacciones de oxidación de CO y de reducción de NO por CO, ambas llevadas a cabo sobre una superficie de Pt en la orientación (100). Por tanto, es necesario utilizar un modelo que pueda ser adaptado para ambas reacciones, en el cual se realicen simulaciones de tipo DMC, utilizando las evidencias experimentales que se tienen de ellas. Así, el presente trabajo escrito se encuentra organizado de la siguiente manera: en el capítulo 1 se dan a conocer los antecedentes de los resultados tanto experimentales como numéricos de las reacciones CO+O<sub>2</sub> y NO+CO en una superficie de Pt(100) y de la reacción NO+CO en Rh(111), de aquí surge la motivación del trabajo y a continuación se describe la hipótesis y los objetivos del mismo. En el capítulo 2 se plantea el modelo empleado en las simulaciones, además de hablar un poco de lo que son las simulaciones de MC en equilibrio y fuera de éste. En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos en la reacción de oxidación de CO en una superficie de Pt(100). En el capítulo 4 se presentan los primeros resultados obtenidos de la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100), aquí el modelo es bastante somero pero da indicios del comportamiento del sistema. El capítulo 5 describe una segunda adaptación del modelo, con modificaciones más acordes a los datos experimentales y la tercera adaptación del modelo se discute en el capítulo 6, aquí el modelo está más enriquecido y toma en cuenta una gran cantidad de datos experimentales. Finalmente se presentan las conclusiones generales y las perspectivas que se tienen con este proyecto.

## Bibliografía

- [1] P. Glansdorff, I. Prigogine. *Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley, New York. 1971.
- [2] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structure to Order through Fluctuations*. Wiley, New York. 1977.
- [3] I. Prigogine. *The End of Certainty, Time, Chaos and the New Laws of Nature*. Wiley, New York. 1997.
- [4] A. Lotka. *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1595 (1920).
- [5] W. C. Bray. *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1262 (1921).
- [6] A. M. Turing. *Philos. Trans. R. Soc. B.* **237**, 37 (1952).
- [7] A. T. Winfree. *J. Chem. Educ.* **61**, 661 (1984).
- [8] I. Prigogine, R. Lefever. *J. Chem. Phys.* **48**, 1695 (1968).
- [9] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8649 (1972).

- [10] K. L. C. Hunt, P. M. Hunt, J. Ross. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 409 (1990).
- [11] M. Eiswirth, A. Freund, J. Ross. *Adv. Chem. Phys.* **53**, 127 (1991).
- [12] I. R. Epstein, K. Showalter. *J. Phys. Chem.* **100**, 13132 (1996).
- [13] J. Ross, M. O. Vlad. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 51 (1999).
- [14] R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* **95**, 697 (1995).
- [15] F. Schüth, B. E. Henry, L. D. Schmidt. *Adv. Catal.* **39**, 51 (1993)
- [16] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci. Rep.* **45**, 231 (2002).
- [17] P. Hugo. *Ber. Bunsen-Ges Phys. Chem.* **74**, 121 (1970).
- [18] H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, *Chem. Ing. Tech.* **44**, 445 (1972).
- [19] V. D. Belyaev, M. M. Slinko, V. I. Timoshenko, M. G. Slinko. *Kinet. Catal.* **14**, 810 (1973).
- [20] W. Adlhoch, H. G. Lintz, T. Weisker. *Surf. Sci.* **103**, 576 (1981).
- [21] L. F. Razón, R. A. Schmidt. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **28**, 89 (1986).
- [22] G. Ertl. *Adv. Catal.* **37**, 213 (1990).
- [23] R. Imbihl. *Prog. Surf. Sci.* **44**, 185 (1993).
- [24] A. De Wit. *Adv. Chem. Phys.* **109**, 435 (1999).
- [25] V. P. Zhdanov. *Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces*. Plenum Press, New York. 1991.
- [26] K. Binder, W. Hermann. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer, Berlin. 1992.
- [27] N. G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Amsterdam, North-Holland. 1992.
- [28] M. Gruyters, D. A. King. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2947 (1997).

# Capítulo 1

*“Las ciencias aplicadas no existen, sólo las aplicaciones de la ciencia”.*

*Louis Pasteur (1822-1895)*

## Antecedentes

En este capítulo se dan a conocer algunos detalles del por que la superficie de Pt(100) experimenta fenómenos de transición de fase. Además se presentan los antecedentes de las investigaciones experimentales y de los análisis numéricos de las reacciones de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100) y de la reducción de NO por CO en las superficies de Pt(100) y de Rh(111). La explicación que se proporciona de la reacción de NO+CO en Rh(111) es esencial para abordar la motivación y el planteamiento de la hipótesis del trabajo de tesis. Finalmente, se describe el objetivo general y los objetivos particulares que se pretenden alcanzar en el transcurso del trabajo.

### 1.1 Especificaciones de la superficie de Pt(100)

La superficie limpia de Pt en el plano (100) presenta en su última capa de átomos un arreglo geométrico estable cuasi-hexagonal (hex). Esta estructura puede experimentar una reconstrucción hacia un arreglo metaestable cuadrado ( $1 \times 1$ ) por la adsorción de algún adsorbato como CO o NO, es decir, la estructura adopta la forma geométrica “normal” determinada por la terminación del seno del material. Una vez formada la estructura  $1 \times 1$ , las especies adsorbidas pueden ser removidas, por ejemplo por un proceso de reacción, y la superficie regresa de nuevo a la fase hex (figura 1.1). Este fenómeno forma una transición de fase de la superficie (STP) del tipo hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  [1-34]; la cual está directamente involucrada con la formación de oscilaciones durante el transcurso de las reacciones de CO+O<sub>2</sub> y de NO+CO a temperaturas relativamente altas [4,8-15,21-25].

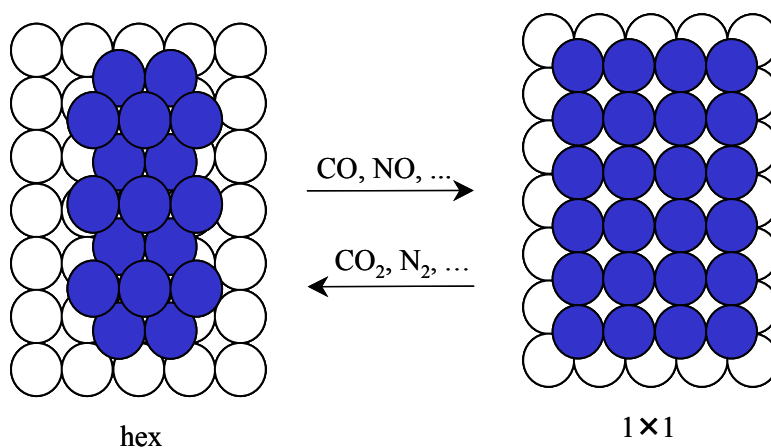


Figura 1.1. Reconstrucción de la superficie de Pt(100). Los círculos en azul y blanco indican la primera y la segunda capa de los átomos de Pt, respectivamente.

Las STP inducidas por el adsorbato tienen las bases en simples consideraciones de la termodinámica, en este caso la superficie de Pt(100) se reconstruye debido a que la energía superficial de la fase hex es menor a la energía superficial de la fase  $1 \times 1$ , de esta manera la estabilidad de las dos fases cambia si un adsorbato se encuentra con más fuerza enlazado sobre la fase  $1 \times 1$  que sobre la fase hex, así la energía ganada por la adsorción se compensa con la energía perdida por la reconstrucción [1-6,8-19,22-25].

## 1.2 Oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100)

### 1.2.1 Análisis experimental

Uno de los fenómenos más interesantes que se han observado durante la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100) es la formación de oscilaciones cinéticas sostenidas o libres; esto significa que la velocidad de producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  varía periódicamente en el transcurso del tiempo, debido a que el sistema se alterna entre un estado reactivo y un estado no reactivo. Las investigaciones experimentales muestran que las oscilaciones se encuentran acompañadas por cambios periódicos en la estructura de la superficie, es decir, se forman ondas químicas o estructuras espaciales, las cuales se propagan a través del área superficial.

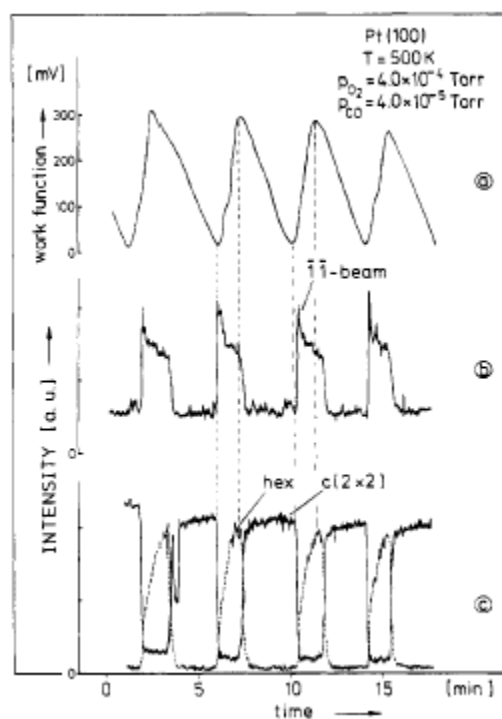


Figura 1.2. Oscilaciones libres obtenidas durante la reacción de  $\text{CO} + \text{O}_2$  sobre la superficie de Pt(100). (a) Variación de la función trabajo, la cual es proporcional a la velocidad de producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ , (b) variación de las intensidades de diferentes marcas utilizando LEED, demostrando las transformaciones periódicas de la estructura superficial y (c) comportamiento de las fase hex y  $1 \times 1$  durante la medición con la técnica LEED:  $c(2 \times 2)$  representa la estructura  $1 \times 1$  cubierta con  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Figura reimpressa de la ref. [23].

Los primeros resultados que reportan oscilaciones en la reacción de oxidación de CO sobre un monocristal de Pt(100) a condiciones de ultra alto vacío (UHV) fueron hechas por Ertl *et al.* [4] en 1982. Las oscilaciones fueron observadas utilizando un espectrómetro de masas para monitorear la velocidad de producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y la prueba de Kelvin para medir las diferencias de la función trabajo sobre la superficie. La función trabajo se define como la energía mínima necesaria para liberar un electrón desde el nivel de Fermi de una superficie de un metal en particular y la prueba de Kelvin consiste en medir la diferencia en el cambio que hay en el potencial entre un material de referencia y una muestra, así la prueba de Kelvin depende de los cambios que experimenta la función trabajo en el material de estudio [35-37].

Poco tiempo después Cox *et al.* [8], además de hacer la observación de oscilaciones por medio de la medición de la función trabajo, también midieron los cambios energéticos de la intensidad de los electrones que pegan sobre la superficie utilizando la técnica de difracción de electrones de baja energía (LEED), esto quiere decir que cuantificaban las variaciones de los cubrimientos de las diferentes especies existentes sobre la superficie tanto en la fase hex como en la fase  $1 \times 1$ . Este fenómeno puede ser observado en la figura 1.2. Las observaciones directas que se obtuvieron con la técnica LEED indicaron que sobre la superficie se formaban estructuras espaciales durante las oscilaciones [8], sin embargo, como esta técnica tiene una resolución espacial relativamente pobre de alrededor de  $500 \mu\text{m}$ , de ése y de los siguientes trabajos únicamente se mostraron la existencia de la propagación de frentes de reacción sobre la superficie, pero no se tenían imágenes exactas de los patrones espaciales que se formaban [9-12,23]. Posteriormente Lauterbach y Rotermond [28,39], utilizando la técnica de microscopía de barrido de emisión fotónica (SPM), con una resolución espacial de  $1 \mu\text{m}$  o menos, pudieron medir con exactitud las velocidades de los frentes de reacción, pero al ser la SPM una técnica de barrido la resolución temporal no permite observar los cambios más rápidos que ocurren sobre la superficie.

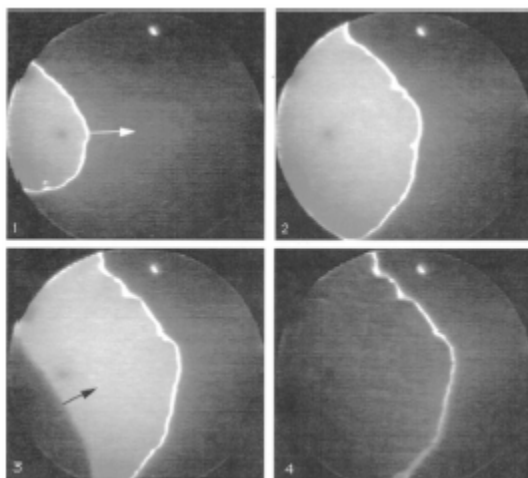


Figura 1.3. Serie de imágenes tomadas por la técnica PEEM a condiciones de  $p_{\text{CO}} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  y  $T = 475 \text{ K}$ . El diámetro de cada imagen es de  $600 \mu\text{m}$ . Las fotografías 1-3 fueron tomadas con una diferencia de 15 s, mientras que entre la 3 y la 4 hay una diferencia de 2 s. La áreas en color negro y gris indican oxígeno y CO adsorbido, respectivamente. Figura reimpressa de la ref. [40].

Después, utilizando técnicas más sensibles y de alta resolución, como la microscopía de emisión fotoelectrónica (PEEM), observaron de forma detallada las estructuras espaciales que se forman durante la reacción [29,39,40]. Un ejemplo del tipo de patrones espaciales que se obtienen se muestran en la figura 1.3. Aunque, la técnica tiene un inconveniente: únicamente puede ser utilizada en vacío y a esas condiciones de presión sólo se pueden observar oscilaciones irregulares.

Así tuvieron que surgir otras herramientas más poderosas capaces de ser utilizadas a cualquier presión para el estudio de la formación de los frentes de reacción. De aquí surgen técnicas tales como la elipso-microscopía para imágenes de superficie (EMSI) y la microscopía de reflexión anisotrópica (RAM), con las cuales se pudo observar que a presiones altas la reacción muestra que los periodos de las oscilaciones son regulares [40-42]. La figura 1.4 muestra imágenes tomadas con la técnica EMSI durante la reacción de oxidación de CO en Pt(100).

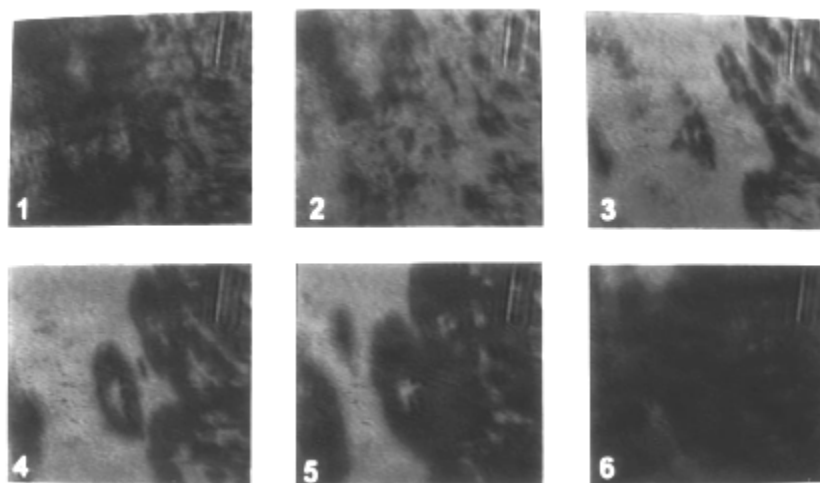
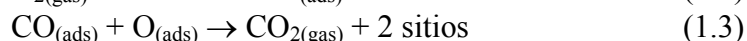


Figura 1.4. Secuencia fotográfica a condiciones de  $p \approx 3$  Pa; ( $p_{\text{CO}}/p_{\text{O}_2} = 0.08$ ) y  $T = 523$  K. El tamaño de cada imagen es de  $\sim 2.1\text{mm} \times 2.5\text{mm}$  y se tomaron con una diferencia de 1 s. Esta serie muestra diferentes estados de la superficie durante un ciclo oscilatorio. El color de las áreas tienen la misma notación que la figura 1.3. Figura reimpressa de la ref. [41].

Como se puede observar el estudio de la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100) ha presentado un gran interés, debido a que históricamente fue la primera reacción en la cual se definió un buen mecanismo de oscilaciones, mostrando una rica variedad de fenómenos espaciales. También por ser una reacción bastante sencilla fue posible establecer bien los pasos elementales de reacción, confirmándose que la reacción procede de acuerdo al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH) [2,4]:



Mecanismo de reacción 1 (MR1)



en donde “sitio” significa un átomo libre de la superficie, en este caso de Pt(100), para que ocurra la adsorción o disociación de una molécula. En el caso del  $O_{2(gas)}$  se lleva a cabo una adsorción disociativa, por eso se puede ver que el  $O_{2(gas)}$  necesita dos sitios activos, uno para adsorber y el otro para disociar. Los coeficientes iniciales de adsorción para el oxígeno son muy diferentes en las dos fases; tienen un valor muy bajo en la fase hex ( $S_0 \approx 10^{-3}-10^{-4}$ ) mientras que en la fase  $1 \times 1$  el valor es bastante grande ( $S_0 \approx 0.1-0.3$ ) [2,7,11,23,25,33]. Por otra parte, el valor del coeficiente de adsorción para el  $CO_{(gas)}$  es casi el mismo para ambas fases ( $S_0 \approx 0.8$ ) [2,6,11,18,19,31,33].

### 1.2.2 Análisis numérico

Por otra parte, el interés en estudiar esta reacción no sólo ha sido desde el punto de vista experimental, sino que también teórico. Los primeros modelos que trataron de explicar los principales procesos involucrados en la aparición de oscilaciones fueron propuestos por Ertl *et al.* [9,10], quienes utilizaron una serie de cuatro ecuaciones diferenciales (DE's) no-lineales que toman en cuenta los cubrimientos de los adsorbatos en ambas fases y la fracción de la superficie de la fase  $1 \times 1$ . El desarrollo del modelo fue muy importante en catálisis heterogénea, debido a que en esta rama las ecuaciones cinéticas convencionales de MF son usualmente empleadas para describir las reacciones en una sola fase [25]. Más tarde King *et al.* [18,32,33], introdujeron algunos ingredientes más en el modelo. De acuerdo a sus estudios experimentales, ellos propusieron una ley de potencias del orden de  $4.5 \pm 0.4$  para describir la reestructuración de la superficie; demostrando que el crecimiento cinético de la fase  $1 \times 1$  obedece tal orden con respecto al cubrimiento del  $CO_{(ads)}$  en la fase hex [32].

El mérito que tuvieron estos modelos fue la adecuada reproducción de las oscilaciones observadas en la investigación experimental, utilizando valores reales de las constantes de velocidad de los pasos elementales de la reacción [9,32], confirmando de manera adecuada el mecanismo de las oscilaciones propuesto. Aunque, el principal defecto de las ecuaciones de MF es que no proporcionan ninguna información acerca de la distribución de los reactantes en la escala mesoscópica, por ejemplo, las ecuaciones no contienen un parámetro relevante del tamaño promedio de las áreas de la fase  $1 \times 1$  que se forman en la transición de fase.

Las cuatro DE's del modelo original de Ertl y colaboradores, fueron modificadas por Andrade *et al.* [43-45], quienes usaron un funcional de Landau para describir la cinética de la transición de fase. Ellos asumieron que los cubrimientos de  $CO_{(ads)}$  y de  $O_{(ads)}$  en la fase  $1 \times 1$  y la fase  $1 \times 1$  vacía son independientes entre ellas, lo cual no es correcto, ya que al aumentar o disminuir la fase  $1 \times 1$  vacía, los cubrimientos de  $CO_{(ads)}$  y de  $O_{(ads)}$  cambian [9].

Otros grupos, como el de Möller *et al.* [46] y Kapral *et al.* [47] formularon sus modelos en base a autómatas celulares (CA). Mientras que la influencia de los eventos estocásticos en la oxidación de CO en Pt(100) fue estudiada por Rosé *et al.* [48], usando una descripción derivada de la ecuación maestra (ME). También la ME fue utilizada por Gelten *et al.* [49] para simular el tiempo real del sistema haciendo simulaciones de DMC, los resultados obtenidos mostraron la formación de una rica variedad de patrones en la superficie de Pt(100). De igual manera, el trabajo realizado por Kissel-Osterrieder *et al.* [50] reporta una gran diversidad de comportamientos espaciales, los cuales son posibles en sistemas en 2D. Además de obtener buenos patrones espaciales, con este tipo de simulaciones (MC o CA)

se pueden calcular y conocer como son los arreglos de las partículas adsorbidas sobre la superficie en la escala nanométrica (nm). Muchos otros modelos han sido propuestos para explicar el origen de oscilaciones cinéticas y formación de patrones en el sistema [51-64], aportando bastantes ideas acerca de la aparición de estos fenómenos en la reacción.

Los modelos empleados utilizando simulaciones de MC o CA presentan algunos defectos, en particular en las reglas empleadas para describir la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y la reestructuración de la superficie. Por ejemplo, en muchos de los trabajos la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  no fue considerada o la constante de velocidad de ésta fue más baja que la del paso 1.3 del MR1, es decir del paso de LH [25]. Otro de los ingredientes más difíciles de incorporar en las simulaciones de MC son las interacciones laterales que existen entre substrato-substrato, substrato-adsorbato y adsorbato-adsorbato, las cuales en la mayoría de los modelos son ignoradas. Otro factor que hace que las simulaciones sean complicadas es que los sitios para la adsorción de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  y  $\text{O}_{2(\text{gas})}$  sobre Pt son diferentes. El  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  adsorbe “on top” o en “sitios puente”, mientras que el oxígeno prefiere adsorber sobre sitios huecos. Estas diferencias son, sin embargo, de menor importancia para la descripción de oscilaciones. Para simplificar las simulaciones, por lo tanto, se asume usualmente que  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  y  $\text{O}_{2(\text{gas})}$  adsorben sobre el mismo tipo de sitios.

Como puede observarse, son muchos los factores que se tienen que considerar para elaborar un modelo que esté lo más cercano a la realidad. Sin embargo, los modelos que se han establecido hasta estos momentos, en los cuales no ha sido necesario incluir todas las consideraciones fisicoquímicas; únicamente ha bastado con la incorporación de los procesos más importantes, han proporcionado muchos resultados contundentes para entender porque este sistema presenta la formación de oscilaciones y patrones espaciales.

## 1.3 Reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100)

### 1.3.1 Análisis experimental

Realizar la reducción de los contaminantes óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), llamados comúnmente  $\text{NO}_x$ , es una de las tareas más importantes en la química ambiental, debido a que dichos compuestos son causantes de la formación de smog y lluvia ácida, la cual se produce por la reacción de los  $\text{NO}_x$  con el agua de la atmósfera formando ácidos nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) y nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), además tales compuestos (NO y  $\text{NO}_2$ ) contribuyen al llamado efecto invernadero (calentamiento de la tierra). La mayor parte de los óxidos de nitrógeno se forman por la oxidación del nitrógeno atmosférico durante los procesos de combustión de hidrocarburos a temperaturas elevadas. El oxígeno y el nitrógeno del aire reaccionan para formar NO, oxidándose éste después a  $\text{NO}_2$ . Las principales fuentes emisoras de los compuestos  $\text{NO}_x$  son los automóviles y las industrias, pero también se pueden producir por fenómenos naturales como son incendios forestales, erupción de volcanes y por descargas eléctricas en la atmósfera (rayos) [35,36,38].

En el caso más sencillo, para llevar a cabo la reducción de  $\text{NO}_x$ , el NO reacciona con monóxido de carbono formando nitrógeno y bióxido de carbono:

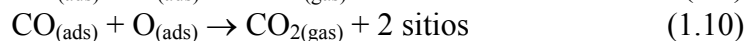
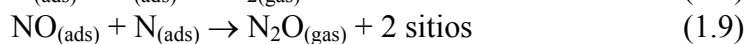
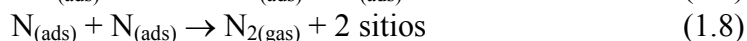


A esta reacción para reducirla con eficiencia se utilizan catalizadores bimetalicos de platino-rodio soportados en una mezcla de óxidos de cerio-alumina ( $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El uso de catalizadores de platino son muy efectivos para este propósito, pero al realizar la aleación con rodio se promueve la conversión con mayor rapidez, y al incluir la mezcla del óxido de cerio-alumina aumenta el área de contacto del catalizador [36].

Además del interés ambiental que presenta la reacción (1.4), el estudio de ella también se ha enfocado desde el punto de vista científico, debido a que presenta fenómenos no lineales, como son: comportamientos oscilatorios, formación de patrones y caos; en diferentes tipos de catalizadores de monocristales de platino y paladio [23,25,39].

Singh-Boparai y King fueron los primeros que descubrieron oscilaciones cinéticas en la reacción  $\text{NO}+\text{CO}$  sobre  $\text{Pt}(100)$  a una presión extremadamente baja de  $10^{-7}$  Pa [65]. Tiempo después, este fenómeno fue estudiado con más detalle a una  $p \approx 10^{-5}-10^{-3}$  Pa bajo condiciones isotérmicas de  $T \approx 400-500$  K. A estas condiciones se ha encontrado que el sistema presenta diferentes tipos de oscilaciones: regulares, irregulares, amortiguadas y caóticas, así como también una gran gama de comportamientos espacio temporales: ondas paralelas, burbujas o células, espirales, turbulencias, etc. [13,14,22-24,66-71].

De la misma manera que en la reacción de oxidación de CO, la reducción catalítica del NO sigue el mecanismo LH [14,15,20,25,61,72], como se muestra a continuación:



#### Mecanismo de reacción 2 (MR2)

En este esquema de reacción, se puede observar que la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ , se lleva a cabo por la recombinación de 2 átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  que se encuentran en sitios reactivos (átomos de Pt) cercanos, esto es, a primeros vecinos (nn) sobre la superficie de  $\text{Pt}(100)$ .

La formación de los productos de la MR2 se encuentran relacionados con la velocidad de disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , la cual se efectúa únicamente en la fase  $1 \times 1$ , por lo tanto, dicha disociación no es viable sobre la fase hex de la superficie de  $\text{Pt}(100)$  [14,15,22]. También se sabe que la formación de  $\text{N}_2\text{O}_{(\text{gas})}$  es muy poca comparada con los productos  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  [14,25,72]; por tal motivo en muchos modelos el paso 1.9 del MR2 es ignorado [14,15,20,25,72], así el número de proceso que se consideran en los modelos propuestos disminuyen, facilitando el estudio del sistema .

Otro punto importante en el MR2 es que la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se lleva a cabo en dos partes: primero se encuentra adsorbido en un sitio y después disocia cuando hay un sitio como nn. A diferencia del  $\text{O}_{2(\text{gas})}$ , en la oxidación de CO, que necesita 2 sitios a nn al mismo tiempo para realizar la adsorción disociativa.

A una  $T \approx 450$  K la reacción  $\text{NO}+\text{CO}$  presenta oscilaciones irregulares y amortiguadas [14,22] así como varios comportamiento espaciales [22]. Los fenómenos oscilatorios están en su mayoría dados por la descomposición del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$  y la formación de oscilaciones puede entenderse en términos de una secuencia periódica autocatalítica

conocida como “explosión de superficie”, formándose por las ecuaciones 1.7, 1.8 y 1.10 del MR2, siendo el paso limitante de la reacción el 1.7, ya que el número de sitios vacantes se incrementa con los pasos 1.8, 1.9 y 1.10 [14,15,20,67]. Mientras que a temperaturas mayores ( $T > 450$  K) la STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  está directamente involucrada con la formación de oscilaciones durante el transcurso de la reacción [13-15,20-25,72], mostrando diferentes tipos de fenómenos temporales: regulares, irregulares y caóticos en la escala local, mientras que son amortiguados en la escala global [22]. En la figura 1.5 se muestran las regiones en donde se localizan las oscilaciones y patrones a diferentes temperaturas y presiones.

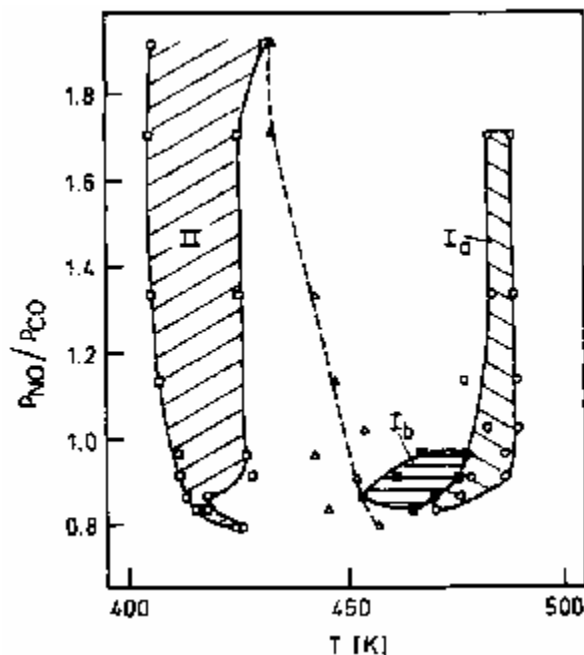


Figura 1.5. Intervalos de los diferentes comportamientos oscilatorios en la reacción NO+CO sobre Pt(100) manteniendo fija la  $p_{\text{NO}} = 4.0 \times 10^{-4}$  Pa. El intervalo Ia denota la ocurrencia de oscilaciones libres, mientras que los intervalos Ib y II muestran la formación de patrones espaciales que acompañan a las oscilaciones. Figura reimpressa de la ref. [25].

La figura 1.6 permite observar un ejemplo de oscilaciones en el sistema NO+CO en Pt(100) en la región de alta temperatura, esto es en el área I de la figura 1.5.

Además, otro ingrediente fundamental para observar comportamientos oscilatorios y espaciales a temperaturas altas es la formación de un mecanismo sincronizado involucrado en la STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  del sistema. En condiciones isotérmicas y de baja presión el proceso responsable que contribuye a la aparición de tal mecanismo es la difusión de los reactantes sobre la superficie. La difusión de los reactantes es necesaria para que la superficie se homogenice, es decir, las diferentes zonas de la superficie se correlacionen por la movilidad de las moléculas [66]. Si no existieran los procesos difusivos de los reactantes, cada zona de la superficie actuaría independientemente, pero al incluir el proceso de difusión, cada zona local se conecta una con otra y actúan como un sistema global.

A  $T = 470-490$  K el sistema presenta una rica variedad de patrones espaciales únicamente en la escala global, mientras que se pueden observar diferentes

comportamientos oscilatorios tanto en una área global como en una zona local de la superficie. Esta diversidad de fenómenos aparecen de debido a los cambios de temperatura que experimenta el sistema [22]. Esto puede ser observado en la figura 1.7 (que corresponde a las regiones Ia y Ib de la figura 1.5) en donde se muestra además un escenario de Feigembaum, permitiendo establecer que la reacción de reducción de NO por CO en Pt(100) presenta una ruta caótica [21-24,69,71]. La figura 1.8 muestra 4 patrones espacio temporales de esta región.

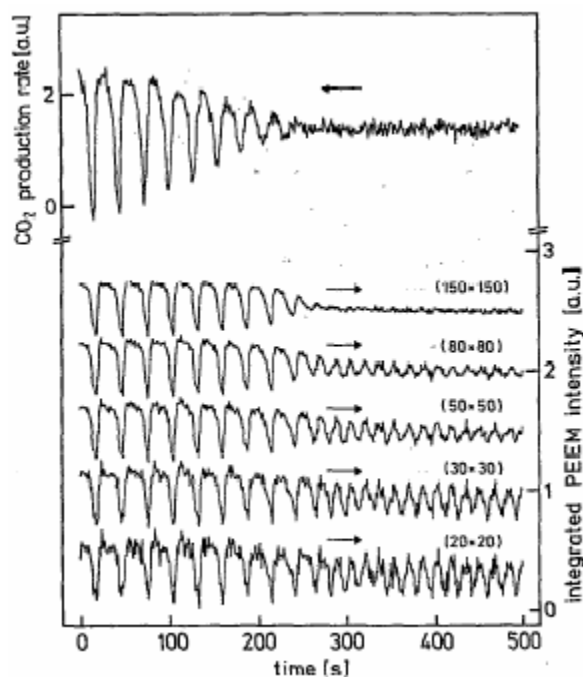


Figura 1.6. Decaimiento de oscilaciones libres a una  $p_{\text{CO}} = p_{\text{NO}} = 4.0 \times 10^{-4}$  Pa y  $T = 478$  K. El tamaño de las áreas se indica en  $\mu\text{m}$ . Se puede notar que las oscilaciones irregulares se encuentran en un área local, cuando el área aumenta de tamaño, es decir a un área global, las oscilaciones decaen en comportamientos amortiguados. Figura reimpressa de la ref. [22].

A temperaturas bajas ( $T \lesssim 450$  K) el sistema muestra otras dos regiones que presentan oscilaciones por diferentes causas: 1) a  $425 \text{ K} \lesssim T \lesssim 450 \text{ K}$  la mayoría de la superficie de Pt(100) se encuentra en la estructura hex durante la reacción, solo pequeñas fracciones de la superficie experimentan la STP, debido a que únicamente el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  participa en la reconstrucción hex  $\rightarrow 1 \times 1$ , por tanto las oscilaciones totales de la producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  están acompañadas también por oscilaciones en pequeñas áreas de la fase  $1 \times 1$ , y 2) a  $T \lesssim 415$  K las oscilaciones se producen totalmente en la estructura  $1 \times 1$ , esto se debe a que la superficie de Pt(100) permanece en la fase  $1 \times 1$  durante el transcurso de la reacción, la cual se forma por la transformación de la superficie, caracterizada por la condición que tanto el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  participan en la reestructuración de la fase hex, pero la STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  es insignificante para la formación de oscilaciones [14].

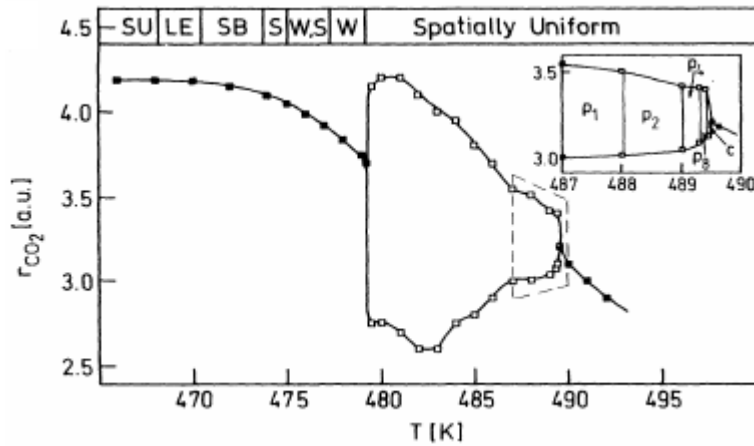


Figura 1.7. Diagrama de bifurcación mostrando la producción de  $\text{CO}_2(\text{gas})$ . Los puntos negros indican el estado estacionario en la escala global mientras que los puntos blancos representan el intervalo donde se producen oscilaciones en la escala local. El recuadro muestra el escenario de Feigenbaum. Los diferentes tipos de patrones espaciales obtenidos con PEEM son indicados como: SU = uniformes, W = ondas, W,S = ondas y espirales, S = espirales, SB = rompimiento de espirales y LE = “estallido” local. Los experimentos fueron conducidos en la dirección de la disminución de la T a  $p_{\text{CO}} = p_{\text{NO}} = 4.0 \times 10^{-4}$  Pa. Figura reimpressa de la ref. [21].

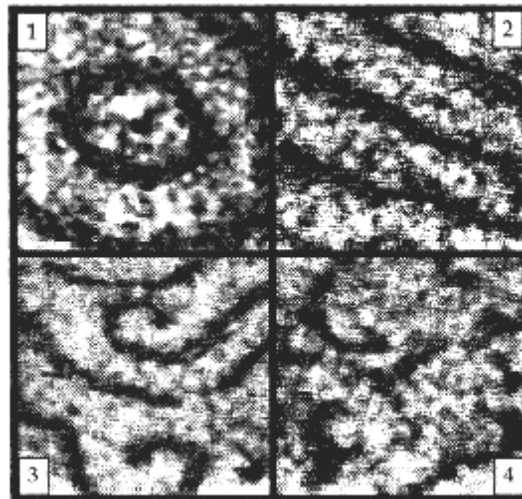


Figura 1.8. Secuencia fotográfica PEEM demostrando varias etapas en la formación de patrones espaciales en la escala global como es indicado en la figura 1.7: (1) defectos que emiten ondas a  $T = 478$  K, (2) ondas paralelas a  $T = 477.5$  K, (3) formación de espirales a  $T = 475.5$  K y (4) “estallido” local a  $T = 472$  K. El tamaño de cada imagen es de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ .

### 1.3.2 Análisis numérico

Desde el punto de vista numérico el estudio del sistema en cuestión ha presentado un gran interés, pues como se ha mencionado en el intervalo de  $T \approx 400\text{--}500$  K presenta una gran variedad de comportamientos oscilatorios y espaciales debido a diferentes causas superficiales. El primer tratamiento de MF fue llevado por Fink *et al.* [14,15,19] a  $T \leq 450$  K, con la conclusión de que efectivamente la STP no es importante para observar oscilaciones a  $T \leq 415$  K. Con el mérito de que los valores de las constantes de velocidad utilizadas en las ecuaciones diferenciales fueron tomadas de los datos experimentales de la reacción [67].

Tiempo después, Hopkinson y King [19,68] exploraron el efecto de la STP de la reacción en el intervalo de  $T \approx 430\text{--}455$  K. Con los datos obtenidos por LEED, ellos argumentaron que a estas temperaturas la reestructuración de la superficie juega un papel muy importante en la formación de oscilaciones, además demostraron que sobre la superficie se forman islas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ , las cuales tienen una dependencia no lineal obedeciendo una ley de potencia. De tal manera que la velocidad del crecimiento de dichas islas es dependiente del cubrimiento del adsorbato ( $\text{CO}$  o  $\text{NO}$ ) sobre la fase hex [18,19,33,68]. Así, quedaba claro que las oscilaciones no sólo eran producidas en el arreglo  $1 \times 1$ , sino que aportan una pequeña contribución al total de las oscilaciones observadas. Aunque la formación de islas no fue tratada explícitamente. Después Imbihl *et al.* [24,69] intentaron explicar el origen de la formación de islas. Sin embargo, sus modelos no eran autocosistentes, ya que la dependencia del crecimiento de las islas con respecto al cubrimiento de los adsorbatos fue ignorada.

Por otra parte, Tammaro y Evans [70] trataron de explicar la formación de patrones espaciales utilizando ecuaciones de reacción-difusión. Ellos encontraron que sobre la superficie de  $\text{Pt}(100)$  se forman frentes de reacción, los cuales fueron analizados en detalle y encontraron que éstos se crean principalmente por la difusión de las especies adsorbidas.

En la región de altas temperaturas el grupo de Imbihl [21,23,24,69], con los datos experimentales, desarrollaron un modelo matemático con las ecuaciones de Ginzburg-Landau y trataron de explicar la existencia del fenómeno caótico a una  $T \approx 490$  K. Ellos argumentan que los comportamientos caóticos observados en el experimento pueden deberse al retraso que tienen las islas a la respuesta de la presión parcial en la fase gas [24,69]. Aunque esta parte de la reacción queda abierta para investigar, debido a que ellos mencionan que no existen las evidencias contundentes para decir el punto exacto donde ocurre la transición caótica, además de que no hay evidencias claras del porque sucede este fenómeno en la reacción [20].

De los estudios de King *et al.* [33,68] quedó claro que a  $T \gtrsim 450$  K la física de las oscilaciones tanto de la reacción de  $\text{CO} + \text{O}_2$  como la de  $\text{NO} + \text{CO}$  sobre  $\text{Pt}(100)$  es similar. Este argumento se toma así ya que las dos reacciones presentan muchas características en común. Cada una de estas reacciones es acompañada por transformaciones estructurales de la superficie inducidas por adsorbatos. Otra similitud es que el  $\text{O}_{2(\text{ads})}$ , de la reacción de oxidación de  $\text{CO}$ , disocia principalmente en la fase  $1 \times 1$ , mientras que el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , de la reacción de reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{CO}$ , lo hace en su totalidad en la misma estructura. Es por eso que en los modelos matemáticos estas dos reacciones pueden ser tratadas como una reacción del tipo monómero-dímero, en donde el monómero es la molécula que no disocia

( $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en ambas reacciones ) y el dímero es la especie que disocia ( $\text{O}_{2(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  para cada reacción) [59-61].

Por estas razones los modelos de MC utilizados para ambas reacciones han sido similares, sobretodo al tratar los procesos de reconstrucción y reestructuración de la superficie. Körthlücke *et al.* [71] desarrollaron un modelo a base de simulaciones de MC, los resultados obtenidos presentan una gran variedad de fenómenos: oscilaciones amortiguadas, regulares e irregulares, así como también una transición a un comportamiento caótico por la vía de Figenbaum. Pero este modelo no está en concordancia con las evidencias experimentales, varios de los procesos reales no fueron involucrados en el modelo, por ejemplo, la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es considerada como una adsorción disociativa, además de que el NO sólo adsorbe sobre el arreglo geométrico  $1 \times 1$ , mientras que en el sistema real el NO adsorbe sobre ambas fases [31]. Los modelos más recientes que se tienen acerca de la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$ , han sido elaborados por Zhdanov [25,72], en los cuales se han estudiado el comportamiento de las islas de  $(\text{CO}/\text{NO})_{(\text{ads})}$ , considerando casi la mayoría de los procesos del sistema, obteniendo oscilaciones libres y amortiguadas y patrones turbulentos.

Los modelos teóricos mencionados han aportado mucha información valiosa para entender algunos detalles de la presencia de comportamientos complejos en la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100). Todos han considerado algunos procesos involucrados en el sistema, hasta este momento no existe ningún modelo que considere todos los ingredientes que participan en la formación de la diversa gama de patrones. En la sección que trató acerca de la oxidación de CO se explicó que es muy difícil incorporar todos los procesos involucrados en el sistema en un modelo matemático, actualmente en la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$  esto es imposible, debido a que la reacción es mucho más compleja, y la variedad de fenómenos observados es demasiado grande. Se necesitan crear nuevas herramientas para entender en su totalidad la complejidad que presenta la reacción. Siendo un reto para los que participan en este problema.

## 1.4 Reducción de NO por CO sobre la superficie de Rh(111)

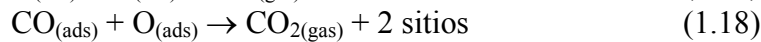
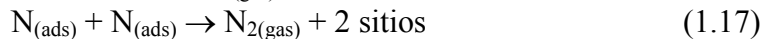
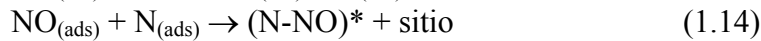
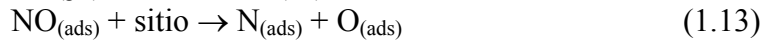
Durante las dos décadas pasadas la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$  sobre superficies de Rh ha atraído considerablemente la atención en ciencias de superficies, en particular en el área de catálisis. Su principal importancia se encuentra en química ambiental, debido a que este tipo de superficies son empleadas para la elaboración de convertidores catalíticos en la industria automotriz, pues el Rh presenta mejor selectividad, comparado a cualquier otro metal, para llevar a cabo la descomposición del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , y como fue mencionado en la sección 1.3, la descomposición del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  en  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  es el paso de mayor importancia para que el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  reaccionen y no se liberen a la atmósfera [73].

Varios mecanismos de reacción han sido propuestos para explicar la cinética de la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$  sobre diferentes superficies de Rh [73]. Muchos autores han propuesto que la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  ocurre por la formación de un intermediario  $\text{N}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ , el cual es producto de la reacción entre  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{N}_{(\text{ads})}$ , esto es:  $\text{NO}_{(\text{ads})} + \text{N}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{gas})} + \text{O}_{(\text{ads})}$  [74-81]. Sin embargo, Belton *et al.* [82-88] utilizando isótopos de N y de NO demostraron que la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  por esta vía puede ser descartada a condiciones de UHV por lo menos en la superficie de Rh(111). Concluyendo que el  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  se forma



exclusivamente por la vía de la recombinación de dos átomos de  $N_{(ads)}$  y el  $N_2O_{(gas)}$  se forma por la recombinación de  $NO_{(ads)}$  y  $N_{(ads)}$  (como fue mostrado en el RM2). Esto quiere decir, que la reacción  $NO+CO$  sobre ambas superficies, por tanto Rh(111) y Pt(100), siguen el mismo esquema de reacción. En resumen, quedó establecido que en la reducción de NO por CO sobre la superficie de Rh(111) el mecanismo de reacción utilizado para explicar la cinética del sistema ha sido el MR2 [73,82-89].

Sin embargo, recientes estudios hechos por Zaera y colaboradores [90-97] han contradicho los argumentos de Belton *et al.* [82], pues en el mismo sistema a  $T = 480$  K y a condiciones de UHV, han encontrado que el esquema de reacción estándar (MR2) necesita ser modificado en dos pasos importantes. Primero, ellos encontraron que cuando la superficie de Rh(111) es precubierta con el isótopo  $^{14}N$ , y después es expuesta a un haz molecular de  $^{15}NO+CO$ , la mayoría del  $N_{2(gas)}$  producido contiene al menos un átomo de  $^{15}N$  [90-92], de esta manera, una cierta cantidad de moléculas de  $^{14}N$  adsorbidas son liberadas como  $^{14}N^{15}N$  y sólo una pequeña cantidad como  $^{14}N^{14}N$  [96]. Esto quiere decir que el paso de recombinación de nitrógeno,  $N_{(ads)}+N_{(ads)} \rightarrow N_{2(gas)}+2$  sitios, el cual se asume como el único responsable de la formación de nitrógeno molecular, no es el adecuado bajo condiciones típicas de reacción. En cambio, también una especie intermediaria se forma sobre la superficie por la interacción entre un átomo de  $N_{(ads)}$  con una molécula de  $NO_{(ads)}$ . Un complejo activado  $(N-NO)^*$  resulta de dicha interacción, el cual se descompone en  $N_{2(gas)}+O_{(ads)}$ , o simplemente desorbe como  $N_2O_{(gas)}$ . En una descripción realista para la reacción deberían considerarse en paralelo los dos pasos de reacción durante la formación de  $N_{2(gas)}$ : 1) el paso de recombinación de 2  $N_{(ads)}$  y 2) la formación de una especie intermediaria  $(N-NO)^*$ , siendo este último predominante sobre el primero [96,98]. Así, surge un mecanismo alternativo de reacción, el cual consiste de los siguientes pasos:



### Mecanismo de reacción 3 (MR3)

La segunda modificación importante que debe considerarse en la reacción es la formación de islas compactas de  $N_{(ads)}$ , de las cuales existen evidencias por desorción térmica programada (TPD) de que éstas se forman sobre Rh(111) [93,95].

Aunque se han hecho muchos trabajos experimentales y análisis numéricos para explicar la formación de islas de  $N_{(ads)}$  en la superficie de Rh(111), el mecanismo de la formación de éstas aún no está bien establecido, por lo cual queda un tema abierto para ser investigado. La figura 1.9 muestra el comportamiento experimental de la reacción  $NO+CO$  y un modelo posible de la formación de tales islas.

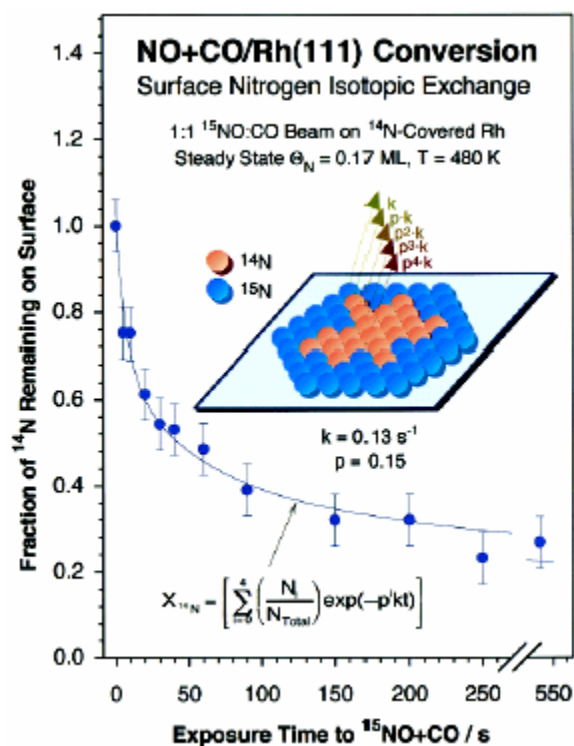


Figura 1.9. Fracción de  $^{14}\text{N}_{(\text{ads})}$  sobre la superficie durante la conversión de NO. El  $^{14}\text{N}_{(\text{ads})}$  es desplazado lentamente por  $^{15}\text{N}_{(\text{ads})}$ . Nótese que al tiempo cero, el  $^{14}\text{N}_{(\text{ads})}$  no reacciona sobre la superficie de Rh(111), el  $^{14}\text{N}_{(\text{ads})}$  empieza a reaccionar cuando es expuesto el haz molecular  $^{15}\text{NO}+\text{CO}$ . Figura reimpressa de la ref. [97].

Por otra parte, Niemantsverdriet *et al.* [99] en la misma reacción sobre Rh(111) observaron que la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es inhibida por la presencia de moléculas adsorbidas de CO y NO a nn y es facilitada por la existencia de sitios vacantes a nn. El efecto de inhibición en la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es de crucial importancia en Rh(111), de hecho se ha demostrado que este efecto es necesario para explicar los bajos cubrimientos que presenta el oxígeno sobre la superficie [98].

## 1.5 Hipótesis

Estas novedosas evidencias observadas en la superficie de Rh(111) también podrían ser aplicadas a otro tipo de superficies, por ejemplo a Rh(100) o Pt(100) en las cuales se sabe que existe la reconstrucción de fase hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$ . Sin embargo, no hay una evidencia experimental directa para que este mecanismo alternativo sea válido sobre Rh(100) o Pt(100), pero también es cierto que tampoco existen observaciones experimentales que muestren lo contrario. Debido a que el paso lento de la reacción  $\text{NO}+\text{CO}$  es la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y es responsable de la formación de los productos, la posibilidad de la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  tanto por la vía de la formación de un complejo intermediario ( $\text{N}-\text{NO}$ )\* como por la vía de la recombinación clásica de  $\text{N}_{(\text{ads})}+\text{N}_{(\text{ads})}$  deben de proporcionar

novedosas diferencias en las condiciones bajo las cuales aparecen comportamientos oscilatorios y la formación de patrones, en este caso en una superficie de Pt(100).

La hipótesis del presente trabajo está basada en estos hechos reales, así se puede decir que: **las nuevas características de reacción observadas en la reducción de NO por CO en una superficie de Rh(111) también podrían ser válidas para una superficie de Pt(100).**

Inclusive, así como se mencionó que la disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es inhibida en la superficie de Rh(111), Fink *et al.* [15,20] han reportado que la descomposición del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  también es inhibida por la presencia de moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  a nn en la reacción  $\text{NO}+\text{CO}$  en Pt(100), formándose islas de  $(\text{CO}/\text{NO})_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ . De manera que en un modelo más realista estas evidencias deberían de ser incorporadas. Por tanto, en el presente trabajo se incluyen los siguientes ingredientes en la reacción  $\text{NO}+\text{CO}$  en la superficie de Pt(100):

1. La producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  se forma por dos vías; a) por un complejo intermediario  $(\text{N}-\text{NO})^*$  y b) por la recombinación de  $\text{N}_{(\text{ads})}+\text{N}_{(\text{ads})}$ .
2. La disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disminuye cuando el número de sitios vacíos disminuyen a nn, en particular con la presencia de moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ .
3. La disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumenta si existen a nn sitios vacíos y  $\text{N}_{(\text{ads})}$ , este último para observar el efecto de las islas de  $\text{N}_{(\text{ads})}$ .

En resumen, en el trabajo de tesis se harán simulaciones del tipo DMC (ver capítulo 2), en el cual el comportamiento del sistema catalítico puede ser simulado en tiempo real. Específicamente, se aplicará esta técnica de simulación a la reacción  $\text{NO}+\text{CO}$  en una superficie de Pt(100), considerando los pasos alternativos en el mecanismo de reacción encontrados por Zaera *et al.*, así como también las contribuciones en lo que respecta al incremento o disminución de la velocidad de disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  por parte de Fink *et al.* y Niemantsverdriet *et al.* A través de este trabajo, se discutirán cuales son las condiciones para que los diferentes comportamientos oscilatorios y espaciales puedan ser observados e identificar cuales son los procesos fisicoquímicos dominantes que determinan la aparición de dichos patrones dinámicos.

## 1.6 Objetivos

### 1.6.1 Objetivo general

Realizar estudios por simulaciones de Monte Carlo Dinámico, para observar los tipos de fenómenos temporales y espaciotemporales que presenta la reacción de reducción de NO por CO sobre una superficie de Pt(100) y contribuir así a la comprensión de los procesos que ocurren a nivel molecular.

### 1.6.2 Objetivos particulares

1. Reproducir el modelo  $\text{HS}^*$  propuesto por Gelten *et al.* [49] para la oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100).

2. Observar los tipos de comportamientos temporales y espaciales en la oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100).
3. Discutir cuales son los parámetros o procesos que dominan en el modelo HS, para la aparición de los diferentes tipos de fenómenos oscilatorios y espaciales, para la oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100).
4. Aplicar el modelo HS a la reacción de reducción de NO por CO sobre una superficie de Pt(100).
5. Observar los patrones temporales y espaciotemporales que se forman durante la reacción NO+CO sobre la superficie de Pt(100).
6. Discutir los procesos causantes de la aparición de los diferentes tipos de fenómenos oscilatorios y espaciales, para el sistema ya mencionado.

\* El modelo HS se encuentra descrito en el capítulo 2

## 1.7 Conclusiones

En este capítulo se han dado a conocer algunos detalles de las investigaciones realizadas en sistemas que presentan comportamientos complejos, en este caso, en las reacciones CO+O<sub>2</sub> y NO+CO sobre la superficie de Pt(100). Además se ha mencionado a grandes rasgos los modelos matemáticos que se han propuesto para entender mejor dichos fenómenos en ambos sistemas. También, de manera específica, se planteó la columna vertebral del presente trabajo, esto es la hipótesis, la cual surge por la motivación de las nuevas características de reacción encontradas en la reacción de NO+CO en la superficie de Rh(111) a condiciones de UHV. Además, se ha planteado el objetivo general y los objetivos particulares a perseguir en el trabajo de tesis.

## 1.8 Bibliografía

- [1] H. P. Bonzel, G. Brodén, G. Pirug. *J. Catal.* **53**, 96 (1978).
- [2] M. A. Barteau, E. I. Ko, R. J. Madix. *Surf. Sci.* **102**, 99 (1981); **104**, 161 (1981).
- [3] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl. *Surf. Sci. Lett.* **121**, L553 (1982).
- [4] G. Ertl, P. R. Norton, J. Rüstig. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 177 (1982).
- [5] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **78**, 7437 (1983).
- [6] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **78**, 7448 (1983).
- [7] P. R. Norton, K. Griffiths, P. E. Bindner. *Surf. Sci.* **138**, 125 (1984).
- [8] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl. *J. Rüstig. Surf. Sci. Lett.* **134**, L517 (1983).
- [9] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig. *J. Chem. Phys.* **83**, 1578 (1985).
- [10] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1725 (1985).
- [11] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **84**, 3519 (1986).
- [12] G. Ertl. *Langmuir.* **3**, 4 (1987).
- [13] S. B. Schwartz, L. D. Schmidt. *Surf. Sci.* **206**, 169 (1988).
- [14] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **95**, 2109 (1991).
- [15] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R. Bassett, R. Imbihl, G. Ertl. *Surf. Sci.* **245**, 96 (1991).

- 
- [16] P. Gardner, M. Tüshaus, R. Martin, A. M. Bradshaw. *Vacuum*. **41**, 304 (1990).
- [17] K. Mase, Y. Murata. *Surf. Sci.* **277**, 97 (1992).
- [18] A. Hopkinson, J. M. Bradley, X. C. Guo, D. A. King. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1597(1993).
- [19] A. Hopkinson, X. C. Guo, J. M. Bradley, D. A. King. *J. Chem. Phys.* **99**, 8262 (1993).
- [20] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl. *Surf. Sci.* **251**, 985 (1991).
- [21] G. Vesper, F. Mertens, A. S. Mikhailov, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 935 (1993).
- [22] G. Vesper, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **100**, 8483 (1994); **100**, 8492 (1994).
- [23] R. Imbihl, G. Ertl. *Chem. Rev.* **95**, 697 (1995).
- [24] N. Khrustova, G. Vesper, A. Mikhailov, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3564 (1995).
- [25] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci. Rep.* **45**, 231 (2002).
- [26] T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, P. R. Norton. *J. Chem. Phys.* **79**, 3529 (1983).
- [27] R. J. Behm, W. Hösler, E. Ritter, G. Binnig. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 228 (1986).
- [28] H. H. Rotermund, S. Jakubith, A. von Oertzen, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **91**, 4942 (1989).
- [29] J. Lauterbach, H. H. Rotermund. *Surf. Sci.* **311**, 231 (1994).
- [30] Y. Y. Yeo, C. E. Wartnaby, D. A. King. *Science*. **268**, 1731 (1995).
- [31] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King. *J. Chem. Phys.* **104**, 3810 (1996).
- [32] M. Gruyters, T. Ali, D. A. King. *J. Phys. Chem.* **100**, 14417 (1996).
- [33] M. Gruyters, D. A. King. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2947 (1997).
- [34] M. M. Slin'ko, N. I. Jaeger. *Oscillating Heterogeneous Catalytic System*. Elsevier Science, The Netherlands. 1994.
- [35] G. A. Somorjai. *Introduction Surface Chemistry and Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1994.
- [36] J. M. Thomas, W. J. Thomas. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany). 1997.
- [37] [http://en.wikipedia.org/wiki/Work\\_function](http://en.wikipedia.org/wiki/Work_function)  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Kelvin\\_probe\\_force\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Kelvin_probe_force_microscope)
- [38] R. Chang. *Química*. McGraw Hill, México. 1992.
- [39] H. H. Rotermund. *Surf. Sci. Rep.* **29**, 265 (1997).
- [40] T. P. Lele, J. Lauterbach. *Chaos*. **12**, 164 (2002).
- [41] G. Haas, T.D. Pletcher, G. Bonilla, T.A. Jachimowski, H.H. Rotermund, J. Lauterbach. *J. Vac. Sci. Technol. A*. **16**, 1117 (1998).
- [42] T. P. Lele, T. D. Pletcher, J. Lauterbach. *AIChE J.* **47**, 1418 (2001)
- [43] R. F. S. Andrade, G. Dewel, P. Borckmans. *J. Chem. Phys.* **91**, 2675 (1989).
- [44] R. F. S. Andrade, D. Lima, G. Dewel, P. Borckmans. *J. Chem. Phys.* **100**, 9192 (1994).
- [45] R. F. S. Andrade, D. Lima, F. B. Cunha. *Physica D*. **144**, 434 (2000).
- [46] P. Möller, K. Wetzl, M. Eiswirth, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **85**, 5328 (1986).
- [47] X. G. Wu, R. Kapral. *Physica A*. **188**, 284 (1992).
- [48] H. Rosé, H. Hempel, L. Schimansky-Geier. *Physica A*. **206**, 421 (1994).
- [49] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* **108**, 5921 (1998).
- [50] R. Kissel-Osterrieder, F. Behrendt, J. Warnatz. *Proc. Comb. Inst.* **28**, 1323 (2000).
- [51] R. H. Goodman, D. S. Graff, L. M. Sander, P. Leroux-Hugon, E. Clement. *Phys. Rev. E*. **52**, 5904 (1995).
- [52] R. Danielak, A. Perera, M. Moreau, M. Frankowicz, R. Kapral. *Physica A*. **229**, 428 (1996).
- [53] F. Chavez, L. Vicente, A. Perera, M. Moreau. *J. Chem. Phys.* **109**, 8617 (1998).
-

- 
- [54] F. Chavez, L. Vicente, A. Perera, M. Moreau. *J. Chem. Phys.* **110**, 8119 (1999).
- [55] F. Chavez, L. Vicente, A. Perera, M. Moreau. *J. Chem. Phys.* **112**, 8672 (2000).
- [56] V. N. Kuzovkov, O. Kortlüke, W. von Niessen. *J. Chem. Phys.* **108**, 5571 (1998).
- [57] O. Kortlüke, V. N. Kuzovkov, W. von Niessen. *J. Chem. Phys.* **110**, 11523 (1999).
- [58] V. N. Kuzovkov, O. Kortlüke, W. von Niessen. *Phys. Rev Lett.* **83**, 1636 (1999).
- [59] E. V. Albano. *J. Chem. Phys.* **109**, 7498 (1998).
- [60] E. V. Albano. *Comput. Phys. Commun.* **122**, 388 (1999).
- [61] E. V. Albano. *Computational Methods in Surface and Colloid Science.* **8**, 387 (2000).
- [62] H. Persson, P. Thormählen, V. P. Zhdanov, B. Kasemo. *Catal. Today.* **53**, 273 (1999).
- [63] V. P. Zhdanov, B. Kasemo. *Surf. Sci. Rep.* **39**, 25 (2000).
- [64] V. P. Zhdanov, B. Kasemo. *Surf. Sci. Lett.* **513**, L385 (2002).
- [65] S. P. Singh-Boparai, D. A. King. *Proc. 4th Int. Congr. Surf. Sci.* 403 (1980).
- [66] G. Vesper, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **96**, 7155 (1992).
- [67] R. Imbihl, Th. Fink, K. Krischer. *J. Chem. Phys.* **96**, 6236 (1992).
- [68] A. Hopkinson, D. A. King. *Chem. Phys.* **177**, 433 (1993).
- [69] N. Khrustova, A. Mikhailov, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **107**, 2096 (1997).
- [70] M. Tammaro, J. W. Evans. *J. Chem. Phys.* **108**, 7795 (1998).
- [71] O. Kortlüke, V. N. Kuzovkov, W. von Niessen. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2164 (1998).
- [72] V. P. Zhdanov. *J. Chem. Phys.* **110**, 8748 (1999).
- [73] V. P. Zhdanov, B. Kasemo. *Surf. Sci. Rep.* **29**, 31 (1997).
- [74] C. T. Campbell, J. M. White. *Appl. Surf. Sci.* **1**, 347 (1978)
- [75] W.C. Hecker. *A.T. Bell, J. Catal.* **84**, 200 (1983).
- [76] A. Chin, A. T. Bell. *J. Phys. Chem.* **87**, 3700 (1983).
- [77] P. Ho, J. M. White. *Surf. Sci.* **137**, 103 (1984).
- [78] T. W. Root, L. D. Schmidt, G. B. Fisher. *Surf. Sci.* **150**, 173 (1985).
- [79] R. E. Hendershot, R. S. Hansen. *J. Catal.* **98**, 150 (1986).
- [80] J. S. Villarrubia, W. Ho. *J. Chem. Phys.* **87**, 750 (1987).
- [81] B.K. Cho. *J. Catal.* **138**, 255 (1992).
- [82] D. N. Belton, C. L. DiMaggio, S. J. Schmieg, K. Y. S. Ng. *J. Catal.* **157**, 559 (1995).
- [83] D. N. Belton, S. J. Schmieg. *J. Catal.* **138**, 70 (1992).
- [84] D. N. Belton, C. L. DiMaggio, K. Y. S. Ng. *J. Catal.* **144**, 273 (1993).
- [85] K. Y. S. Ng, D. N. Belton, S. J. Schmieg, G. B. Fisher. *J. Catal.* **146**, 394 (1994).
- [86] C. H. F. Peden, D. N. Belton, S. J. Schmieg. *J. Catal.* **155**, 204 (1995).
- [87] H. Permana, K. Y. S. Ng, C. H. F. Peden, S. J. Schmieg, D. N. Belton. *J. Phys. Chem.* **99**, 16344 (1995).
- [88] H. Permana, K. Y. S. Ng, C. H. F. Peden, S. J. Schmieg, D. K. Lambert, D. N. Belton. *J. Catal.* **164**, 194 (1996).
- [89] M. J. Petrus Hopstaken. PhD. Thesis. Technische Universiteit Eindhoven. The Netherlands. 2000.
- [90] F. Zaera, C. S. Gopinath, *J. Chem. Phys.* **111**, 8088 (1999).
- [91] F. Zaera, C. S. Gopinath. *Chem. Phys. Lett.* **332**, 209 (2000).
- [92] C. S. Gopinath, F. Zaera. *J. Phys. Chem. B.* **104**, 3194 (2000).
- [93] F. Zaera, S. Wehner, C. S. Gopinath, J. L. Sales, V. Gargiulo, G. Zgrablich. *J. Phys. Chem. B.* **105**, 7771 (2001).
- [94] V. Bustos, C. S. Gopinath, R. Uñac, F. Zaera, G. Zgrablich. *J. Chem. Phys.* **114**, 10927 (2001).
- [95] F. Zaera, C. S. Gopinath. *J. Chem. Phys.* **116**, 1128 (2002).
-

- [96] F. Zaera. *Acc. Chem. Res.* **35**, 129 (2002).
- [97] F. Zaera, C. S. Gopinath. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 646 (2003).
- [98] L. A. Avalos, V. Bustos, R. Uñac, F. Zaera, G. Zgrablich. *J. Mol. Catal. A.* **228**, 89 (2005).
- [99] H. J. Borg, J. F. C.-J. M. Reijerse, R. A. van Santen, J. W. Niemantsverdriet. *J. Chem. Phys.* **101**, 10052 (1994).





## Capítulo 2

*“El azar no es más que la medida de la ignorancia del hombre”.*

*Henri Poincaré (1854-1912)*

### Modelo y método de simulación

En el estudio se describe el modelo utilizado en las simulaciones de DMC en la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100). También se da una breve explicación acerca de lo que son las simulaciones de MC en el equilibrio y fuera del equilibrio, para posteriormente abordar una discusión sobre DMC, en el cual se habla acerca de la ME y el método que se usa para realizar las simulaciones.

#### 2.1 Modelo

Gelten *et al.* [1] en 1998 generaron un modelo para explicar la formación de oscilaciones cinéticas y patrones espaciales en la oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100). En la literatura el modelo ha sido bautizado como HS [2,3], esto se debe a que los creadores del modelo consideraron dos simetrías o arreglos geométricos que coexisten en una red cuadrada que simula la superficie de Pt(100), mientras los diferentes fenómenos complejos se forman durante el transcurso de la reacción; donde H designa al arreglo hexagonal (Hexagonal) y S indica al arreglo cuadrado (Square). Otra notación que se utiliza es: H designa a la simetría hex y S designa al arreglo  $1 \times 1$ .

Debido a que el primer objetivo del presente trabajo es hacer la reproducción del modelo HS (haciendo la adaptación a un código de programación propio) para entender como opera en la reacción de oxidación de CO, para después aplicarlo de manera apropiada a la reducción de NO por CO, es necesario dar los detalles de dicho modelo para la primera reacción y posteriormente hacer las modificaciones necesarias de éste para la segunda reacción. En el presente trabajo el modelo HS es reproducido parcialmente, debido a que sólo se toman en consideración los procesos sobre sitios “on top”, mientras que el modelo original fue desarrollado para considerar también sitios huecos (hollow sites). Una descripción detallada del modelo HS puede ser encontrada en las referencias [1] y [4]. A continuación se describe dicho modelo en su versión de sitios “on top”.

Hay que tomar en cuenta que en este análisis hablar de H, hex y hexagonal son sinónimos al igual que S,  $1 \times 1$  y cuadrado. Otros sinónimos que se utilizan son: celda = sitio activo = átomo de Pt etiquetado y arreglo geométrico = simetría = estructura = fase.

En el modelo HS la superficie de Pt(100) es representada como una red regular en 2-D con condiciones de contorno periódicas (ccp). La red consiste de  $L \times L$  celdas, en donde una celda indica un sitio reactivo de un átomo de Pt(100). Cada celda está identificada con una coordenada (x,y) de la red total y cada estado de la celda se describe con dos etiquetas: la etiqueta 1 (E1) identifica el tipo de molécula o de átomo que se encuentra adsorbido sobre esa celda, pero también puede representar una celda vacía, mientras que la etiqueta 2 (E2)

corresponde a la presencia de una de las geometrías, ya sea hexagonal (H) o cuadrada (S), en dicha celda. En la fase S cada celda tiene 4 celdas como  $nn$  y en la fase H cada celda tiene 6 celdas a  $nn$ . Esto es representado en la figura 2.1. Hay diferentes combinaciones entre las etiquetas (E1:E2) que indican las condiciones en las cuales se encuentra cada celda y por lo tanto los procesos posibles que pueden ocurrir sobre ésta. Así, (H:H) indica una celda vacía en la fase hex; (X:H) es una especie X adsorbida sobre una celda en la geometría hex (X = CO); (S:S) es una celda vacía en la fase  $1 \times 1$ ; (X:S) es una especie X adsorbida sobre una celda en la geometría  $1 \times 1$  (X = CO, O).

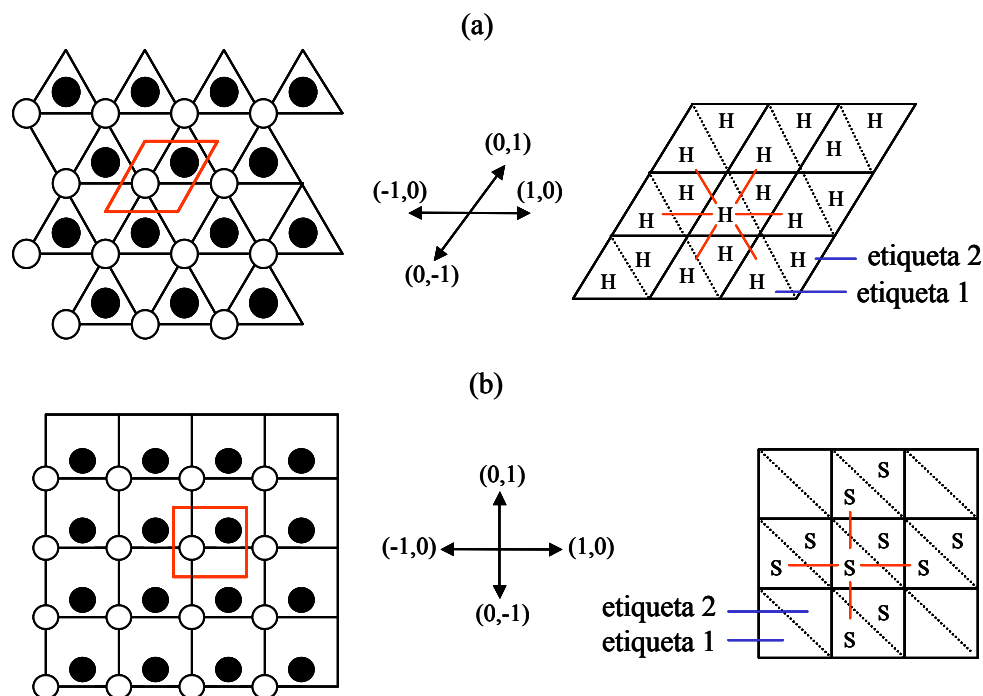


Figura 2.1. Dos posibilidades para el uso de las celdas sobre la superficie de Pt(100) en los cambios de fase con diferentes simetrías: (a) hexagonal y (b) cuadrada. La división entre celdas está indicado con líneas sólidas y la división entre las etiquetas con líneas punteadas y las líneas rojas indican las relaciones a  $nn$  sobre las fases hex y  $1 \times 1$ . Los círculos blancos y negros representan a las etiquetas 1 y 2, respectivamente. Las coordenadas (x,y) de la red también son indicadas.

A continuación se describe cada uno de los procesos que se han tomado en cuenta en el modelo HS para la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  sobre la superficie de Pt(100).

### 2.1.1 Adsorción y desorción de CO

Los experimentos muestran que la velocidad de adsorción de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  es diferente en los arreglos geométricos hex y  $1 \times 1$ , efectuándose generalmente sobre sitios “on top” en la superficie de Pt(100), mientras que los coeficientes de adsorción son casi iguales para ambas fases [5,6]. En el modelo las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  pueden adsorber tanto en la fase hex como en la fase  $1 \times 1$  y por simplicidad la velocidad de adsorción de las moléculas de

$\text{CO}_{(\text{gas})}$  se consideran iguales para las dos simetrías. Así, una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  tiene seis celdas a nn sobre la fase hex y cuatro celdas como nn en la fase  $1 \times 1$ .

Para calcular el flujo de las moléculas de CO que pegan sobre la superficie desde la fase gas, se utiliza la ecuación de Hertz-Knudsen:

$$J = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (2.1)$$

donde  $J$  es el flujo de moléculas de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  por  $\text{m}^2$  y por segundo,  $p$  es la presión parcial de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$ ,  $m$  es la masa de CO,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. La velocidad de adsorción  $W$  de las partículas que pegan sobre la superficie por celda y por segundo, se obtiene de la siguiente forma:

$$W = J \times A \times S_0 \quad (2.2)$$

donde  $A$  es el número de celdas por  $\text{m}^2$  de superficie, en este caso de Pt(100), y  $S_0$  es el coeficiente de adsorción inicial de CO.

La desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se considera como un proceso activado con una velocidad dada por la ecuación de Arrhenius:

$$W = \nu \exp(-E_a / RT) \quad (2.3)$$

donde  $\nu$  es el factor de frecuencia en  $\text{s}^{-1}$ ,  $E_a$  es la energía de activación para el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en  $\text{kJ/mol}$  y  $R$  es la constante universal de los gases en  $\text{J/molK}$ .

La desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  ocurre en ambas geometrías a la misma velocidad, aunque, los experimentos indican que esas velocidades son un poco diferentes [7,8].

La figura 2.2 muestra como son los procesos en el modelo para la adsorción y desorción de CO en ambas fases.

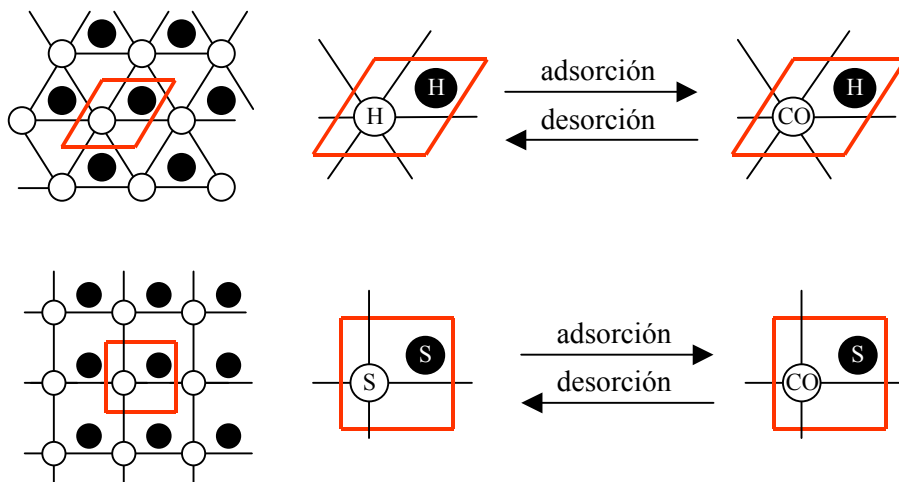


Figura 2.2. Procesos de adsorción y desorción de CO tanto en la fase hex como en la fase  $1 \times 1$ .

### 2.1.2 Adsorción disociativa de $O_{2(gas)}$

Los experimentos muestran que el  $O_{2(gas)}$  necesita dos sitios huecos a nn para adsorber y disociar simultáneamente. Los coeficientes de adsorción para el  $O_{2(gas)}$  son diferentes en ambas fases, es mucho más grande en la simetría  $1 \times 1$  que en la fase hex [9,10]. En el modelo se considera únicamente la adsorción disociativa en el arreglo  $1 \times 1$  en sitios "on top" (para que sea de igual forma que en la adsorción de CO), por lo tanto cada átomo de  $O_{(ads)}$  tiene cuatro celdas como nn. La velocidad de adsorción-disociación del  $O_{2(gas)}$  se calcula con las ecuaciones (2.1) y (2.2). La figura 2.3 muestra como es el proceso de adsorción disociativa del oxígeno sobre la fase  $1 \times 1$ .

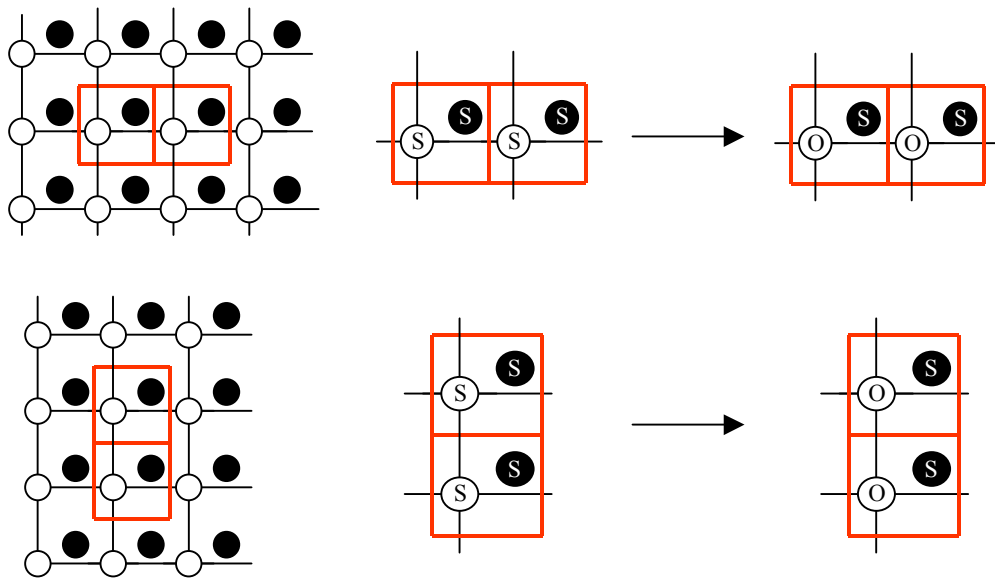


Figura 2.3. Cuatro formas posibles para que el oxígeno pueda adsorber y disociar en la simetría  $1 \times 1$ .

### 2.1.3 Producción de $CO_{2(gas)}$

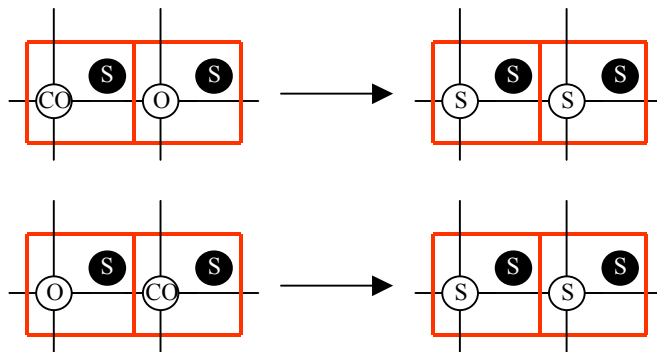


Figura 2.4. Proceso de reacción  $CO_{(ads)} + O_{(ads)}$ . Únicamente se muestran dos posibilidades de reacción de un total de ocho.

Los experimentos muestran que el  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  se forma por la reacción entre moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y átomos de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  y se lleva a cabo por un mecanismo de LH [9,11]. En el modelo la reacción ocurre entre un  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y un átomo de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  que se encuentre en celdas a nn, como se indica en la figura 2.4. El  $\text{CO}_2$  desorbe hacia la fase gas inmediatamente después de la formación. La reacción se lleva a cabo en la fase  $1 \times 1$ , pero también puede tomar lugar en las condiciones de frontera, esto es, cuando una partícula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se encuentra en la fase hex y tiene como nn a un  $\text{O}_{(\text{ads})}$  en el arreglo  $1 \times 1$  pueden formar  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ . La simetría cuadrada se considera dominante, por lo tanto la celda con el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase hex adopta esa fase. La velocidad de reacción entre las dos especies se calcula con un factor de frecuencia y una energía de activación apropiados; de acuerdo a la ecuación 2.3.

### 2.1.4 Difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ y $\text{O}_{(\text{ads})}$

La velocidad del proceso de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es muy difícil de medir experimentalmente debido a que las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  son muy móviles en cualquier tipo de superficie metálica [12-14]. Por este motivo muchos modelos no han considerado dicho proceso. El modelo HS toma en cuenta la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y ésta ocurre cuando en una celda se encuentra adsorbido CO y tiene una celda vacía como nn, así el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  difunde por medio de saltos entre celdas que estén como nn. El proceso de difusión puede llevarse a cabo sobre cualquiera de las dos fases y también a través de las fronteras entre éstas. La velocidad de difusión se calcula con un factor de frecuencia apropiado y es independiente de la temperatura. La figura 2.5 muestra ejemplos del proceso de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

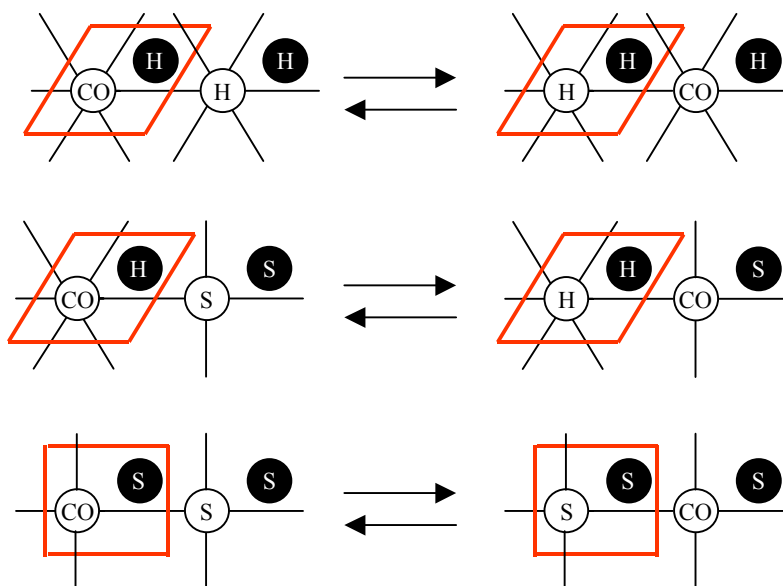


Figura 2.5. Imágenes que muestran seis posibilidades para que el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  difunda.

En el modelo, la difusión de los átomos de oxígeno no se lleva a cabo, debido a que el  $\text{O}_{(\text{ads})}$  se enlaza fuertemente con los átomos de platino a  $T < 600 \text{ K}$  [14], por tanto la velocidad de este proceso es muy baja comparada con el resto de los procesos que ocurren en el sistema. Aunque, la evidencia experimental de la difusión de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  se ha observado en la superficie de Pt(110) también puede tomarse en cuenta para Pt(100).

### 2.1.5 Transformación de la superficie de Pt(100)

Los resultados experimentales indican que la transición de fase hex  $\rightarrow 1 \times 1$  se lleva a cabo por fenómenos de nucleación y entrapamientos de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sobre la superficie de Pt(100).

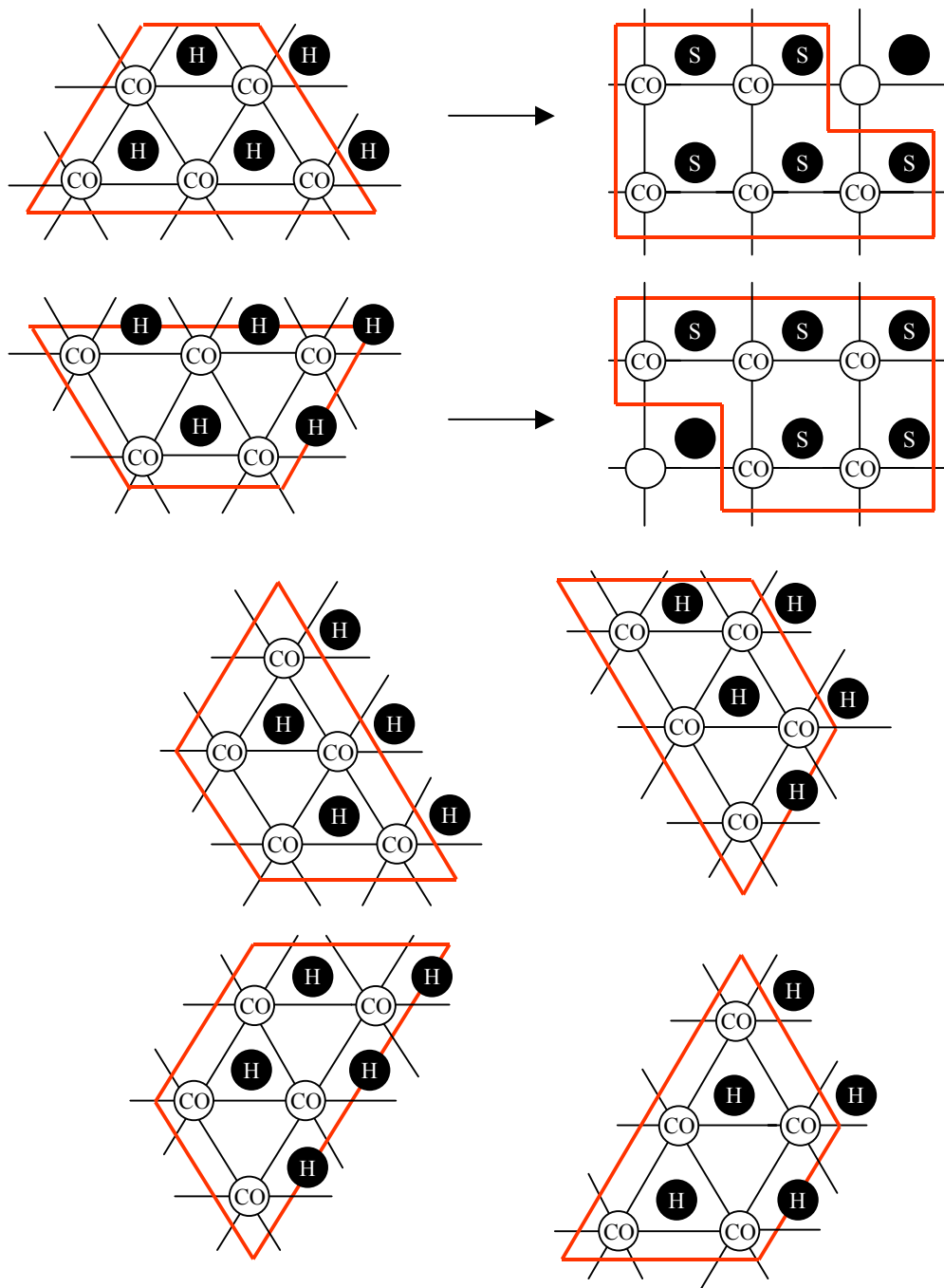


Figura 2.6. Seis diferentes posibilidades para formar núcleos con cinco moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  durante la transición de fase hex  $\rightarrow 1 \times 1$ . Se indican dos ejemplos de cómo se lleva a cabo el proceso, los otros cuatro son similares.

La superficie de Pt(100) experimenta la transformación hex  $\rightarrow$   $1 \times 1$  por los diferentes calores de adsorción que tienen el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sobre ambas fases, el cual es considerablemente más grande en la fase meta estable  $1 \times 1$  que en la fase estable hex ( $\approx 20$  kJ/mol) [5,6,15-18]. Las observaciones muestran que 4 o 5 moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  están involucradas en el proceso de reestructuración [19]. Thiel *et al.* [15] propusieron que dicha transición ocurre por un mecanismo secuencial: las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  forman pequeños núcleos sobre el arreglo hex que a un cierto tamaño se reacomodan para formar islas con una geometría  $1 \times 1$ , las cuales crecen por la migración y entrapamiento de moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  que permanecen en la fase hex.

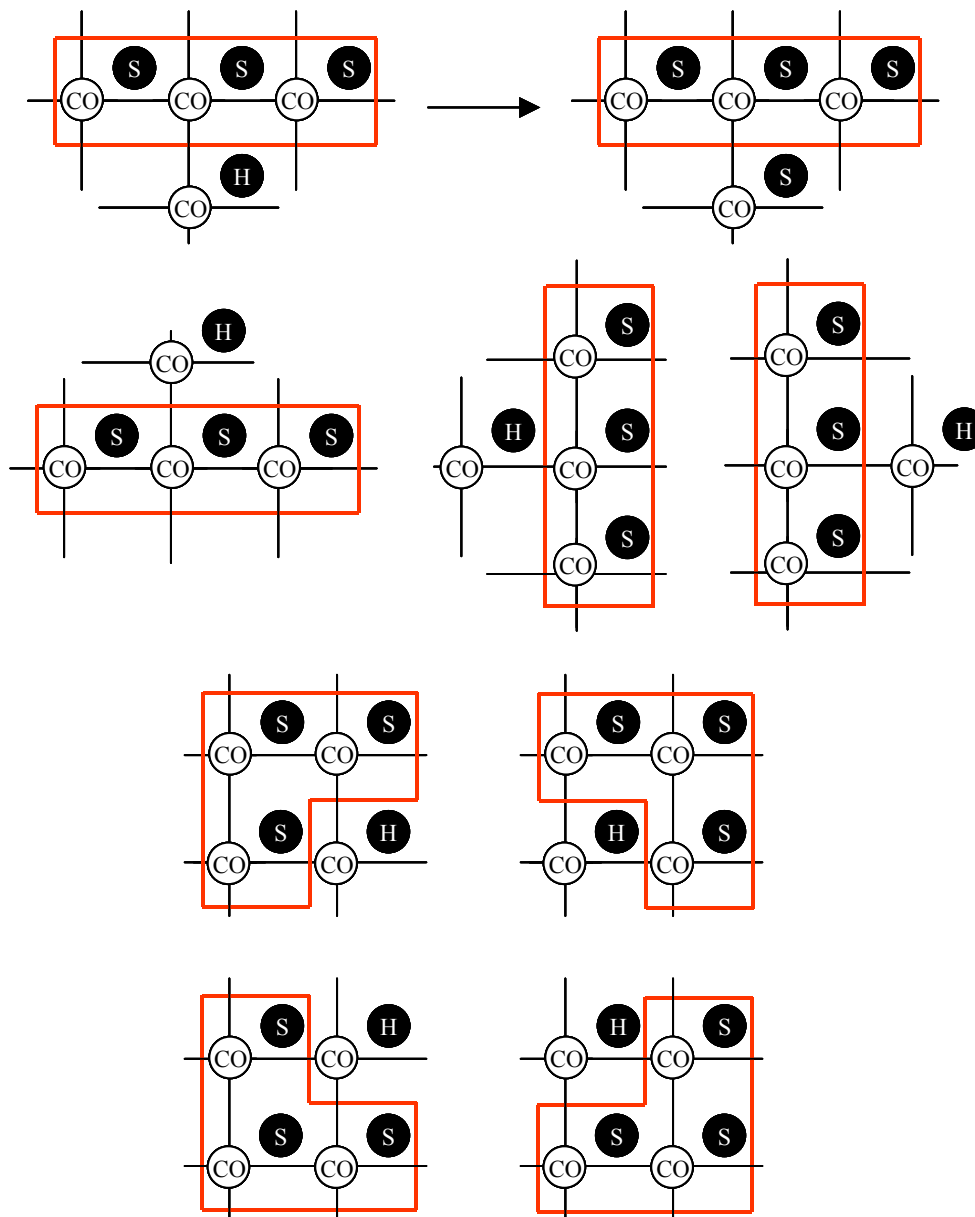


Figura 2.7. Diferentes posibilidades para el proceso de entrapamiento. Se muestra sólo un ejemplo de la transición de fase hex  $\rightarrow$   $1 \times 1$ .

Incorporando estos hechos en el modelo, se asumen los dos mecanismos siguientes: i) nucleación: el cual toma lugar si hay un cúmulo de 5 moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y ii) las islas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  crecen en la fase  $1 \times 1$  por un mecanismo de atrapamiento, esto es, cuando una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se encuentra en una celda en el arreglo hex y dicha celda tiene como nn a una isla de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ , entonces esa molécula es atrapada por la isla y su celda se reestructura de la fase hex hacia la fase  $1 \times 1$ . Las velocidades para estos dos procesos son determinadas directamente por un factor de frecuencia apropiado, tales mecanismos de reestructuración de la superficie no dependen de la temperatura. Las figuras 2.6 y 2.7 muestran como se consideran en el modelo los mecanismos de nucleación y de atrapamiento del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , respectivamente, en la transición de fase hex  $\rightarrow 1 \times 1$ .

La transformación inversa  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  se lleva a cabo por celdas vacías en el arreglo  $1 \times 1$ , debido a que la geometría  $1 \times 1$  es meta estable comparada con la geometría del arreglo hex. En el modelo se requiere sólo una celda vacía para que la transformación se realice, el cual es considerado como un proceso activado con un factor de frecuencia y una energía de activación apropiada [7,8,17]. Tal mecanismo de transformación se presenta en la figura 2.8.

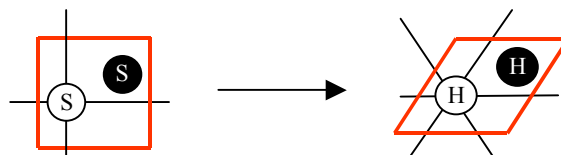


Figura 2.8. Transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ .

### 2.1.6 Restricciones en el modelo HS

Para contar con un modelo relativamente simple y manejable en la oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100), es necesario incorporar las siguientes restricciones adicionales:

- (i) La reacción entre dos átomos de oxígeno y su siguiente desorción como  $\text{O}_{2(\text{gas})}$  no son tomados en cuenta en el modelo, ya que estos procesos ocurren arriba de 600 K [8-10]. La temperatura que se va a utilizar en las simulaciones para la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  es de 490 K.
- (ii) Un factor que se ignora en el modelo es la diferencia de densidades de átomos de platino que existen entre las fases hex y  $1 \times 1$ , la cual es de aproximadamente 20% más alta en el arreglo hex que en la geometría  $1 \times 1$  [7].
- (iii) No se consideran las interacciones laterales entre las diferentes especies adsorbidas en ambas geometrías. En este estudio el máximo cubrimiento es de un adsorbato por sitio o por átomo de metal, el cual es muy alto. En el sistema real el cubrimiento es menor debido a las interacciones laterales que existen entre los adsorbatos, formándose arreglos  $c(2 \times 2)\text{-CO}_{(\text{ads})}$  [5,6,8,9,18].
- (iv) No se toman en cuenta los efectos de los mecanismos de nucleación y crecimiento anisotrópico de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , aunque éstos han sido observado en la superficie de Pt(100) [20].



- (v) Se ignora la adsorción de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  sobre áreas precubiertas de oxígeno. De los experimentos se conoce que el  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  adsorbe sobre áreas de Pt(100) cubiertas por oxígeno, formando un mecanismo de Eley-Rideal (ER), sin embargo, el mecanismo de ER es mucho más lento que el mecanismo de LH [14].

A continuación, a manera de resumen, se presenta un diagrama de flujo del modelo HS aplicado a la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100).

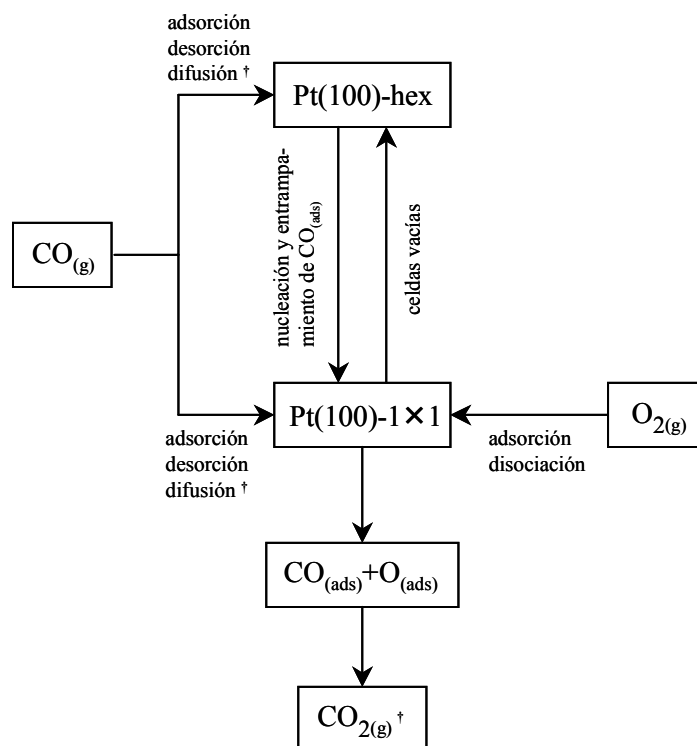


Figura 2.9. Diagrama de flujo para la reacción  $\text{CO}+\text{O}_2$  en Pt(100). El símbolo  $\dagger$  denota que tales procesos se llevan a cabo sobre la fase indicada y a través de las fronteras entre ellas.

## 2.2 Método de simulación

En años recientes los métodos de simulación han empezado a mostrar un gran interés en diferentes áreas de la ciencia, como por ejemplo, matemáticas, física, química, biología, etc. Cada vez más la vieja escuela de las ciencias, la cual se encontraba dividida en dos grandes ramas, la experimental y la teórica, se está quedando en el pasado debido a las aportaciones que se han realizado por las simulaciones, la cual con sus contribuciones está uniendo ambas ramas. En el más sencillo de los casos se dice que una simulación es el arte de hacer una imitación de un sistema real, para explicar los fenómenos que en la experiencia cotidiana no quedan claros del por que suceden. Otra importante aportación que presentan las simulaciones es el de predecir hacia donde puede evolucionar un

experimento, muchas veces adelantándose a los hechos reales y con esto el investigador tiene en sus manos una herramienta poderosa que le ahorra tiempo, energía, dinero, etc.

La aparición de las computadoras ha hecho posible realizar simulaciones numéricas de modelos que no son posibles tratar con las clásicas técnicas teóricas. En muchos casos las simulaciones han permitido por primera vez a los investigadores no solo tratar e inventar nuevos modelos para diferentes aspectos de la naturaleza, sino estudiar dichos modelos sin simplificaciones sustanciales. En los últimos años el poder de la computación numérica ha crecido considerablemente, el acceso a las computadoras es más fácil y común, y los métodos de simulación numérica se han refinado constantemente. Como resultado, las simulaciones numéricas nos proporcionan una base teórica para entender los resultados experimentales, mientras que en otros casos son las mismas simulaciones los "experimentos" con los que la teoría debe ser comparada.

Actualmente, hablar de simulaciones es resolver un problema natural por medio de una computadora. Las simulaciones por computadora o los "experimentos computacionales" conducen a una información exacta, siempre y cuando el modelo del problema esté bien planteado. Mientras que la información proporcionada por la teoría analítica es exacta en raros casos y en la mayoría de ellos se requieren aproximaciones, las cuales no consideran de manera exacta todos los parámetros o procesos que se encuentran involucrados en el sistema de estudio. De manera similar, la información dada por los experimentos casi siempre no está bien caracterizada, debido a que la constitución de una muestra experimental se conoce sólo en aproximación. Así, es claro que la comparación entre la teoría analítica y el experimento no siempre conduce a conclusiones satisfactorias, por tanto las simulaciones son un puente para unir a éstas. Así que, una comparación directa entre una simulación de un modelo y el experimento no es obstaculizada por aproximaciones incorrectas, como son frecuentemente inevitables con la teoría analítica, y por tanto pueden ser más concluyentes si el modelo representa con fidelidad al sistema real.

Uno de los métodos de simulación más valiosos es el de Monte Carlo, tal método se distingue de otras técnicas de simulación (por ejemplo de Dinámica Molecular) por ser estocástico, es decir, el método no es determinista sino más bien es de carácter probabilístico. El método de MC es una técnica que tiene muchas aplicaciones en la ciencia y su nombre proviene de utilizar números al azar para simular fluctuaciones estadísticas y generar numéricamente distribuciones probabilísticas del sistema en estudio.

Una ventaja que tiene el método de MC con respecto a otras técnicas es que la información producida del sistema en principio es numéricamente exacta, es decir, los resultados son correctos y los errores estadísticos pueden ser muy pequeños dependiendo de la capacidad computacional con que se cuente. Además, con este método se puede tener la certeza de alcanzar el estado de equilibrio cuando se trabaja con un sistema que se comporta como tal.

El método de MC tiene como propósitos: i) comparar los resultados con los datos experimentales del sistema real; para comprobar el alcance que tiene el modelo con respecto a tal sistema, y ii) comparar los resultados con las teorías analíticas; para comprobar la validez que tienen las aproximaciones hechas en el tratamiento analítico.

Describir la aplicación del método de MC en cada una de las áreas científicas (matemáticas, física, química, biología, sociología, economía, etc.), sería una tarea imposible de realizar en el presente trabajo de tesis y por supuesto no es el objetivo de éste. Aquí, sólo se aborda el tema en termodinámica tanto en equilibrio como fuera de él y en particular en procesos moleculares en superficies, lo cual se discute a continuación.

### 2.2.1 Monte Carlo en el equilibrio

La termodinámica estadística, en este caso aplicada al conjunto canónico, permite encontrar el valor medio de cualquier cantidad macroscópica  $A_i$ , que depende del estado  $i$  del sistema, en la forma:

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i P_i \quad (2.4)$$

en donde  $\langle A \rangle$  es el valor promedio del observable,  $A_i$  es el valor del observable en el estado  $i$ , mientras que la probabilidad  $P_i$  del estado  $i$  se conoce como:

$$P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Q} \quad (2.5)$$

aquí  $\beta = 1/kT$ ,  $E_i$  es la energía del sistema en el estado  $i$  y la función de partición  $Q$  tiene la forma:

$$Q = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (2.6)$$

Sin embargo, el cálculo de la función de partición  $Q$  solamente es posible realizarlo para sistemas muy simples, o se puede resolver utilizando aproximaciones como la de MF o la QQ.

En particular, en sistemas catalíticos, la introducción de complejidades como interacciones laterales entre partículas adsorbidas hacen imposible una solución exacta de la función de partición  $Q$  y debe de recurrirse a aproximaciones de MF o QQ siempre y cuando se esté lejos de las transiciones de fase. Estos métodos son deficientes para resolver las ecuaciones cinéticas cuando el problema es aún más complejo, por ejemplo, si la superficie es heterogénea, es decir, la superficie presenta sitios reactivos con diferente energía de adsorción o con diferente reactividad para una reacción específica. También pueden ocurrir fenómenos de reconstrucción superficial y de reestructuración inducida por la presencia de moléculas adsorbidas. Aunado a estos comportamientos, también se pueden encontrar que en algunas reacciones catalíticas intervienen más de dos especies adsorbidas que interactúan entre sí o tienen efectos estequiométricos sitio-partícula, por ejemplo, moléculas que ocupan dos sitios reaccionan con otras que ocupan un solo sitio.

Todos estos hechos contribuyen a que las aproximaciones de MF y QQ sean insuficientes, por lo menos en el campo de catálisis heterogénea, y de allí la necesidad de realizar métodos más avanzados y poderosos que permitan relacionar el comportamiento macroscópico del sistema con los procesos microscópicos del mismo. Esto es cada vez más importante, debido a que el avance logrado en las técnicas experimentales (LEED, PEEM, EMSI, SPM, STM, etc.) permiten seguir un proceso molecular en detalle como nunca antes se había logrado. En otras palabras, los métodos de análisis de datos deben estar a la altura de los nuevos métodos experimentales.

De aquí surgen métodos como el de MC, los cuales han demostrado ser una herramienta muy poderosa en el análisis de los procesos que ocurren sobre una superficie.

Así en termodinámica estadística, la idea del método de simulación de MC es reemplazar el promedio expresado en la ecuación (2.4), en el que todos los estados del sistema intervienen, por un promedio sobre una cadena de estados escogidos probabilísticamente en la distribución de equilibrio  $P_i$ , es decir, los estados más probables son elegidos más veces. De esta manera, si  $\{A_i\} = (A_1, A_2, \dots, A_M)$  son los valores del observable  $A_i$  resultantes de esa selección, entonces el observable tiene que aparecer tantas veces como su probabilidad:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_i A_i(P_i) \quad (2.7)$$

en donde  $M$  es el número total de estados.

El problema ahora es ¿cómo generar esa cadena de estados distribuidos con probabilidad  $P_i$  del conjunto en equilibrio sin calcular  $Q$ ? De aquí surge la idea de “imitar” o “simular” numéricamente la evolución temporal del sistema.

Un sistema termodinámico en equilibrio no permanece estático en uno de sus estados. La energía térmica provoca fluctuaciones, de modo que el sistema experimenta continuamente transiciones de un estado a otro. Así, un sistema que está en un estado  $i$ , con probabilidad  $P_i$ , puede realizar una transición a un estado  $j$ , que tiene una probabilidad  $P_j$ , mediante una probabilidad de transición  $W_{i \rightarrow j}$ . El caso contrario también puede suceder: de manera que se genera un proceso de Markov, en el cual la aparición del estado  $j$  únicamente depende del estado anterior, en este caso del estado  $i$ . De esta manera se puede demostrar que el equilibrio termodinámico exige que se cumpla el “principio de balance detallado”, el cual presenta la forma:

$$P_i^{eq} W_{i \rightarrow j} = P_j^{eq} W_{j \rightarrow i} \quad (2.8)$$

como puede observarse esta ecuación simplemente expresa que la velocidad de cambio del estado  $i$  al estado  $j$  debe de ser igual a la velocidad de cambio del estado  $j$  al estado  $i$ .

La primera aplicación satisfactoria de la ecuación (2.8) en termodinámica estadística fue hecha por Metropolis *et al.* [21], quienes demostraron que partiendo de cualquier estado inicial arbitrario, y utilizando cualquier  $W_{i \rightarrow j}$ , que cumpla con la ecuación (2.8), después de un número de transiciones lo suficientemente grande, la cadena de estados generados comienza a tener la distribución de equilibrio de Boltzmann (ecuación (2.5)). En particular ellos propusieron que la probabilidad de transición está dada por:

$$W_{i \rightarrow j} = \min\{1, \exp(-\beta \Delta E)\} \quad (2.9)$$

donde  $\Delta E = E_{final} - E_{inicial} = E_j - E_i$ .

De manera análoga se puede desarrollar una simulación de MC para el conjunto gran canónico, sólo que ahora la probabilidad de transición puede tomarse como:

$$W_{i \rightarrow j} = \min\{1, \exp(-\beta \Delta H)\} \quad (2.10)$$

donde  $\Delta H = H_{final} - H_{inicial} = H_j - H_i$ ;  $H = E - \mu N$ , donde  $\mu$  es el potencial químico y  $N$  es el número de partículas.

Hablar de todo el campo de la termodinámica estadística en el equilibrio y sus aplicaciones con los métodos de MC, sería muy arduo, aquí solo se ha presentado una breve explicación de cómo hacer el cambio de variables reales por términos probabilísticos. Existen otras muchas formas de resolver por medio de métodos de MC las ecuaciones de termodinámica estadística [22,23], pero ése no es el fin de este trabajo de tesis, más bien lo que se persigue es dar los conceptos más generales de la termodinámica fuera del equilibrio, como a continuación se describe.

### 2.2.2 Monte Carlo fuera del equilibrio

El comportamiento azaroso es una característica típica de los sistemas físicos complejos. Si bien un sistema natural evoluciona de acuerdo a leyes físicas bien determinadas a menudo los detalles de la dinámica microscópica no se conocen completamente, por ello conviene suponer que los grados de libertad individuales se comportan en forma azarosa de acuerdo a ciertas reglas probabilísticas. La herramienta adecuada para este tipo de tratamiento es la mecánica estadística de sistemas fuera del equilibrio.

En contraste con la mecánica estadística de sistemas en equilibrio, cuya distribución de probabilidad de los estados accesibles viene dada por la distribución de Boltzmann (ecuación (2.5)), en la naturaleza, sin embargo, es más bien la excepción que la regla. En la mayoría de los casos la evolución temporal empieza desde un estado inicial el cual se encuentra fuera del equilibrio. La relajación de un sistema hacia su estado estacionario o de equilibrio depende de las propiedades dinámicas específicas de éste y no puede ser descrito dentro del marco de la mecánica estadística de equilibrio. En vez de ello es necesario desarrollar un modelo para las dinámicas microscópicas del sistema.

Así, bajo dicho esquema, en este análisis, en donde se estudian las reacciones catalíticas de  $\text{CO} + \text{O}_2$  y de  $\text{NO} + \text{CO}$ , se puede tomar en cuenta que la evolución temporal en los sistemas ocurre como un proceso estocástico de tipo Markoviano, en donde cada paso elemental de reacción tiene una constante de velocidad asociada con la probabilidad por unidad de tiempo, es decir, una velocidad de transición, para que tal paso pueda llevarse a cabo. Una ecuación maestra describe la evolución temporal de la distribución de todas las posibles probabilidades de los estados del sistema físico [24-26]:

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = \sum_j [W_{j \rightarrow i} P_j(t) - W_{i \rightarrow j} P_i(t)] \quad (2.11)$$

donde  $P_i(t)$  y  $P_j(t)$  son las probabilidades de encontrar el sistema en los estados  $i$  o  $j$ , respectivamente. Las  $W$ 's son las probabilidades de transición por unidad de tiempo para diferentes procesos que se toman en cuenta en el sistema, como adsorción, desorción, etc.

Se puede notar que la ecuación (2.11) simplemente expresa un balance entre el flujo de probabilidades hacia el estado  $i$  (ganancia) y el flujo desde  $i$  hacia otros estados  $j$  (pérdida). Debido a que la ecuación maestra se comporta de manera lineal, el valor medio de cualquier cantidad  $A_i$  obedece a la misma ecuación. Para saber como es la deducción y el comportamiento de esta ecuación se puede consultar el apéndice A.

Ahora, tal ecuación puede ser resuelta a través de diferentes métodos, para situaciones muy simples, como por ejemplo, para resolver el problema del caminante al azar en 1-D [26].

En el caso de los problemas considerados en el trabajo de tesis, debido a su complejidad que presentan, resolver la ME sería imposible, entonces se puede utilizar una metodología de simulación alterna como la de DMC, la cual es viable para reproducir numéricamente la ME. Para ello es imprescindible conocer la relación entre el tiempo físico transcurrido en el proceso y el tiempo de MC o número de pasos de MC realizados. Existen varios métodos que pueden simular la evolución temporal del sistema. Un método que con frecuencia es utilizado en el estudio de reacciones químicas, en el caso particular de este trabajo para las reacciones de  $\text{CO}+\text{O}_2$  y  $\text{NO}+\text{CO}$ , es realizar las simulaciones por el “método de selección al azar” (RSM) [1,4,25]. En el apéndice B se encuentra una descripción detallada de este método. El algoritmo que se utiliza durante las simulaciones consiste de las siguientes especificaciones:

- (i) una celda de la superficie se selecciona al azar con una probabilidad  $1/N$ ; donde  $N$  indica el número total de celdas existentes en la red, dicha celda puede pertenecer a cualquier tipo de arreglo, ya sea hex o  $1 \times 1$ ;
- (ii) un proceso  $i$  se escoge al azar (por ejemplo: adsorción, desorción, difusión, etc.) con una probabilidad  $W_i/r$ ; donde  $r$  es la suma de las velocidades de todos los procesos posibles, es decir, es la constante de velocidad total de la transición del sistema, esto es:

$$r = \sum_i W_i ;$$

- (iii) si el proceso  $i$  es posible en la celda elegida, entonces ese proceso es efectuado, y
- (iv) después de que una celda es seleccionada, el tiempo se incrementa un  $\Delta t$ , de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta t = -\frac{\ln \xi}{Nr} \quad (2.12)$$

en donde  $\xi$  es un número seleccionada al azar de acuerdo a una probabilidad uniforme en el intervalo  $(0, 1)$ . Esta ecuación proporciona la evolución del tiempo real causado por una transición del sistema o por un evento fallado.

## 2.3 Conclusiones

En el capítulo se ha descrito con detalle el modelo que se va a utilizar para la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100), así como cada uno de los procesos que se involucran en el sistema. También se ha mencionado en que consiste el método de simulación que se va a usar durante el trabajo de tesis, como puede observarse el método seleccionado es bastante simple de incorporar a la reacción.

## 2.4 Bibliografía

- [1] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* **108**, 5921 (1998).
- [2] E. V. Albano. *Computational Methods in Surface and Colloid Science*. **8**, 387 (2000).
- [3] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci. Rep.* **45**, 231 (2002).
- [4] R. J. Gelten. PhD. Thesis. Eindhoven University of Technology. The Netherlands. (1999).
- [5] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **78**, 7437 (1983).
- [6] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **78**, 7448 (1983).
- [7] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **95**, 2109 (1991).
- [8] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R. Bassett, R. Imbihl, G. Ertl. *Surf. Sci.* **245**, 96 (1991).
- [9] M. A. Barteau, E. I. Ko, R. J. Madix. *Surf. Sci.* **102**, 99 (1981); **104**, 161 (1981).
- [10] P. R. Norton, K. Griffiths, P. E. Bindner. *Surf. Sci.* **138**, 125 (1984).
- [11] G. Ertl, P. R. Norton, J. Rüstig. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 177 (1982).
- [12] V. P. Zhdanov. *Surf. Sci. Rep.* **12**, 183 (1991).
- [13] S. J. Lombardo, A. T. Bell. *Surf. Sci. Rep.* **13**, 1 (1991).
- [14] H. H. Rotermund. *Surf. Sci. Rep.* **29**, 265 (1997).
- [15] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl. *Surf. Sci. Lett.* **121**, L553 (1982).
- [16] T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, P. R. Norton. *J. Chem. Phys.* **79**, 3529 (1983).
- [17] Y. Y. Yeo, C. E. Wartnaby, D. A. King. *Science*. **268**, 1731 (1995).
- [18] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King. *J. Chem. Phys.* **104**, 3810 (1996).
- [19] A. Hopkinson, J. M. Bradley, X. C. Guo, D. A. King. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1597 (1993).
- [20] A. Borg, A. M. Hilmen, E. Bergene. *Surf. Sci.* **306**, 10 (1994).
- [21] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [22] K. Binder. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer, Berlin. 1979.
- [23] K. Binder, D. W. Hermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer, Berlin. 1992.
- [24] N. G. van Kampen. “Stochastic Processes in Physics and Chemistry”. Amsterdam: North-Holland. 1992.
- [25] J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers, R. J. Gelten, A. P. J. Jansen. *Phys. Rev. E.* **58**, 2598 (1998).
- [26] H. Hinrichsen. *Adv. in Phys.* **49**, 815 (2000).





## Capítulo 3

*“La ciencia ha eliminado las distancias”, pregonaba Melquíades.  
“Dentro de poco, el hombre podrá ver lo que ocurre en cualquier  
lugar de la tierra, sin moverse de su casa”...*

*Gabriel García Márquez (1928- )  
Cien Años de Soledad*

### Oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100)

El análisis describe el algoritmo de simulación para cada uno de los procesos involucrados en la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100). Además, se discuten los principales resultados obtenidos a partir de la aplicación del método de DMC utilizando el modelo HS en el sistema. También, se describe el efecto de los procesos más importantes en el sistema, los cuales producen la formación de una gran variedad de fenómenos temporales y espaciotemporales.

#### 3.1 Algoritmo de simulación

En el capítulo 2 se ha descrito el modelo a emplear en el presente estudio. También en el capítulo anterior se ha explicado el método de simulación que se utiliza en el sistema en general. A continuación se presenta el algoritmo de cada uno de los procesos que se toman en cuenta en la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$ .

##### 3.1.1 Adsorción

Una molécula de CO o de  $\text{O}_2$  se elige de la fase gas, de acuerdo al correspondiente flujo y constante de velocidad dados por las ecuaciones (2.1) y (2.2). Después una celda es seleccionada al azar, si la celda está vacía la molécula de CO se puede adsorber. Pero si además dicha celda se encuentra en la fase  $1 \times 1$  y tiene una celda vacía como nn en la misma fase, entonces puede adsorber y disociar una partícula de  $\text{O}_{2(\text{gas})}$ , en caso contrario el evento termina.

##### 3.1.2 Desorción

Una celda se escoge a la azar, si está ocupada por una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y el proceso apropiado ha sido elegido, entonces la partícula desorbe hacia la fase gas, en caso contrario el proceso finaliza.

### 3.1.3 Difusión

Una celda de la superficie se selecciona al azar, si ésta se encuentra ocupada por una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y tiene una celda vacía como nn y se ha escogido el proceso adecuado, entonces la molécula se mueve hacia la celda vacante.

### 3.1.4 Producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$

Una celda se escoge al azar, si está ocupada por  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  (u  $\text{O}_{(\text{ads})}$ ) y si tiene una celda como nn ocupada por  $\text{O}_{(\text{ads})}$  (o  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ) y si el paso de reacción ha sido elegido apropiadamente, entonces se forma  $\text{CO}_2$  y de inmediato desorbe hacia la fase gas.

### 3.1.5 Transformación de la superficie

Una celda se selecciona al azar, si se encuentra ocupada por  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y pertenece a un cúmulo de cinco  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase hex y se elige el proceso de nucleación, entonces el núcleo puede reestructurarse hacia la fase  $1 \times 1$ . Por otra parte si la celda tiene una isla como nn de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$  y se elige el proceso de atrapamiento, entonces la celda puede transformarse hacia el arreglo  $1 \times 1$ .

Para la transición inversa, se escoge una celda al azar, si ésta se encuentra vacía en la fase  $1 \times 1$  y se ha elegido el proceso adecuado, entonces esa celda puede reconstruir hacia el arreglo hex.

## 3.2 Resultados y discusión

Las simulaciones de la oxidación de CO sobre Pt (100) se llevan a cabo a una  $T = 490$  K, este valor de temperatura fue tomado de los correspondientes resultados obtenidos por Gelten *et al.* [1], pues ellos observaron que a dicha condición las amplitudes de las oscilaciones son máximas, es decir, la producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  es la mayor en el sistema. En el sistema real el intervalo donde se efectúan oscilaciones por las STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  es a una  $T \approx 450 - 530$  K [2], pero los mejores comportamientos temporales se han observado en un intervalo de  $T \approx 480 - 500$  K [2-8]. Para conocer las constantes de velocidad de cada uno de los parámetros es necesario calcularlas con los valores proporcionados por los experimentos. La tabla 3.1 muestra los valores de los parámetros tanto experimentales como los utilizados en las simulaciones.

En seguida se presentan los principales resultados y una discusión acerca de ellos, obtenidos a partir de las simulaciones de DMC en la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$ . También se explican los efectos más importantes de cada uno de los procesos en la aparición de los diferentes comportamientos del sistema. Debido a que algunos procesos no presentan una influencia significativa en el sistema no serán mencionados en el transcurso del estudio.

### 3.2.1 Mecanismo sincronizado

En las simulaciones realizadas en la reacción de  $\text{CO} + \text{O}_2$  en Pt(100), la superficie presenta los siguientes cambios durante la aparición de las oscilaciones.

proceso	$p^{exp}$ (Pa)	$p^{sim}$ (Pa)	$S_0^{exp}$	$S_0^{sim}$	referencias
adsorción CO	$\approx 1-5 \times 10^{-3}$	$1-4 \times 10^{-3}$	$\approx 0.8$	0.8	[3,9-12]
adsorción O <sub>2</sub>	$\approx 2-5 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$	$\approx 0.1$	0.1	[3,9,13]
	$v^{exp}$ (s <sup>-1</sup> )	$v^{sim}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a^{exp}$ (kJ/mol)	$E_a^{sim}$ (kJ/mol)	
desorción CO	$4 \times 10^{12}-3 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{13}-10^{15}$	115-159	143.5-159	[8,10,14-21]
produc. CO <sub>2</sub>	$2 \times 10^8-10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	50-100	84	[9,14-17]
1×1 → hex	$2.5 \times 10^{10}-5 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{10}-2 \times 10^{11}$	103-107	103-108	[15-17,20]
nucleac. CO	---	0.005-0.08	$\approx 0$	0	[1,10,18-21]
entrap. CO	---	0.005-0.08	$\approx 0$	0	[1,19-21]
difusión CO		0-100	---	---	[1]

Tabla 3.1. Comparación entre los parámetros experimentales y los utilizados en las simulaciones para la reacción CO+O<sub>2</sub> sobre la superficie de Pt(100).

La simulación empieza con una superficie vacía en la fase hex, en la cual sólo es posible la adsorción de CO. A un cierto cubrimiento de moléculas de CO<sub>(ads)</sub> y con una probabilidad dada, debido al proceso de nucleación pequeñas regiones de la superficie se transforman hacia la fase 1×1, formando islas de 1×1-CO<sub>(ads)</sub>, las cuales crecen por fenómenos de entrapamiento, a esta parte del sistema se le conoce como *etapa de transformación*. El oxígeno no se puede adsorber sobre esta fase todavía, porque no se han creado sitios vacíos. Sin embargo, cuando dos moléculas de CO<sub>(ads)</sub>, que se encuentran como nn desorben o difunden hacia la fase hex, el oxígeno puede adsorber y disociar, así un átomo de O<sub>(ads)</sub>, con una cierta probabilidad, puede reaccionar con una partícula de CO<sub>(ads)</sub> que se encuentre como nn, produciendo CO<sub>2(gas)</sub>. Los sitios vacíos creados por la reacción son preferencialmente ocupados por oxígeno, ya que la velocidad de adsorción del O<sub>2(gas)</sub> es más grande que la de CO<sub>(gas)</sub> (notar que  $pO_2 \approx 10pCO$ ), para reaccionar de nuevo con moléculas de CO<sub>(ads)</sub> que estén a nn. El evento propicia a que se forme un frente de reacción y se propague sobre la superficie; el proceso se indica como una *etapa reactiva*. En el frente de reacción no hay mucho CO<sub>(ads)</sub> presente, y la adsorción de oxígeno competirá con la transformación de la fase 1×1 hacia la fase hex. La superficie se reconstruye lentamente hacia dicha fase; al proceso se le conoce como *etapa de recuperación*. Como la adsorción de O<sub>2(gas)</sub> no es posible en la fase hex y sólo puede adsorberse CO<sub>(gas)</sub>, empieza un nuevo ciclo con la etapa de transformación. Estos procesos en total forman un *mecanismo sincronizado*, el cual es similar al reportado en el trabajo de Gelten *et al.* [1].

La oscilaciones obtenidas en la aparición del mecanismo sincronizado son de tipo libres como se muestran en la figura 3.1: en donde, la figura 3.1(a) corresponde a la velocidad de producción de CO<sub>2(gas)</sub>, medida en unidades de “turn over number” (TON), esto es, la cantidad de moléculas producidas de CO<sub>2(gas)</sub> por átomo de platino por segundo, mientras que la figura 3.1(b) muestra los cubrimientos de las especies adsorbidas tanto en la fase hex como en el arreglo 1×1, medidos en fracciones de una monocapa (“monolayer” ML). En la última figura es posible observar que cuando el cubrimiento de CO<sub>(ads)</sub> en la fase hex disminuye, éste aumenta en la fase 1×1, lo cual ocurre por la transición de fase hex → 1×1, en el caso contrario, cuando la cantidad de CO<sub>(ads)</sub> disminuye en la fase 1×1, aumenta en la fase hex, lo que ocurre por la transición de fase 1×1 → hex.

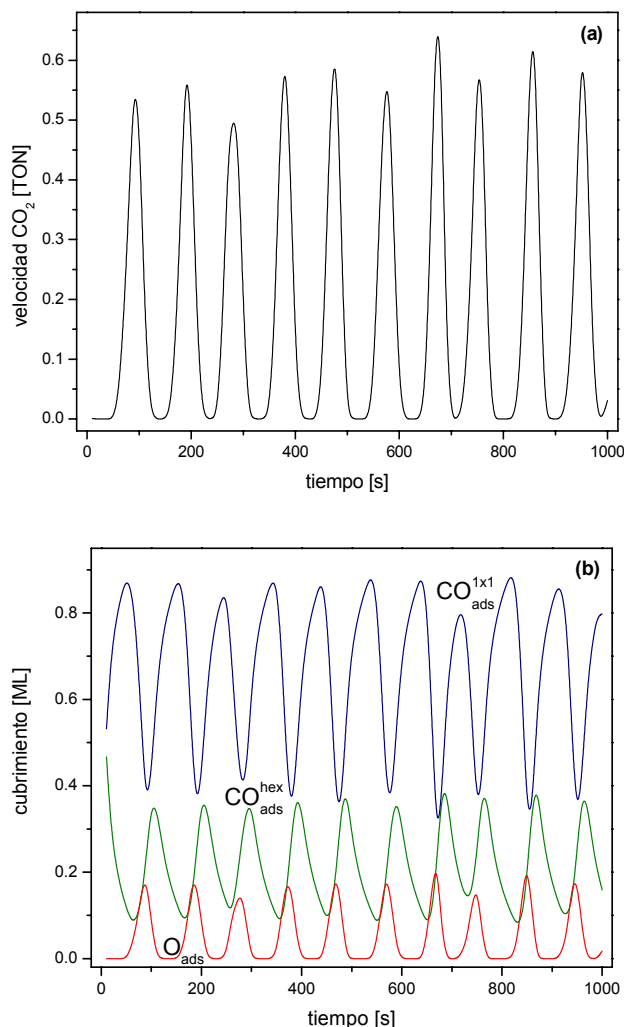


Figura 3.1. Oscilaciones libres obtenidas de una red de  $1024 \times 1024$  celdas: (a) velocidad de la producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ ; (b) cubrimientos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sobre la fase hex y  $1 \times 1$ , también se muestra la fracción de  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . Las constantes de velocidad de los principales procesos son:  $W_{\text{desCO}} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = 30 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.025 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.25 \text{ s}^{-1}$ .

En las simulaciones, durante la formación de oscilaciones libres en el sistema, sobre la superficie de Pt(100) se crean patrones espaciales tipo célula o burbuja, los cuales se muestran en la serie fotográfica de la figura 3.2. Tales imágenes tienen la siguiente explicación: la figura 3.2(a), muestra que a 10 s de haber iniciado la simulación, la superficie se encuentra casi en su totalidad en la fase hex cubierta de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  (áreas de color verde); a medida que transcurre el tiempo la fase hex se transforma, por medio de nucleaciones y entrampamientos del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , hacia la fase  $1 \times 1$ , como es indicado en la figura 3.2(b) a 40 s (áreas de color azul); cuando el oxígeno adsorbe y disocia en la fase  $1 \times 1$ , se crea un frente de reacción al azar, como está representado en la figura 3.2(c) a 60 s, (el  $\text{O}_{(\text{ads})}$  está indicado de color rojo); el frente de reacción crece mientras que otros nuevos

se generan aleatoriamente sobre la superficie. Estos frentes de reacción se propagan, lo cual no es obstaculizado por las fronteras de la superficie, debido a que en el modelo se toman en cuenta ccp, y empiezan a colisionar entre ellos, como lo muestra la figura 3.2(d) después de 80 s. En el borde exterior de los frentes la reacción  $\text{CO}_{(\text{ads})} + \text{O}_{(\text{ads})}$  deja celdas vacías en la fase  $1 \times 1$  (color blanco), algunas de ellas experimentan la transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ , por tanto se crean celdas vacías en el arreglo hex (color amarillo), que se ven con claridad en el borde interior de los frentes. En el interior de los frentes de reacción se puede observar que las celdas vacías en la fase hex son ocupadas de nuevo por  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y otra vez la superficie reconstruye hacia la fase  $1 \times 1$ . La figura 3.2(e) a 90 s, muestra que los frentes de reacción se extinguen entre ellos y consigo mismo a través de las ccp, en este momento de la evolución del sistema la producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  es la máxima, representando el punto más alto de la primera oscilación de la figura 3.1(a). La figura 3.2(f) indica la casi total anulación de los frentes, en donde la etapa de recuperación es también casi total a 110 s después que la reacción ha transcurrido.

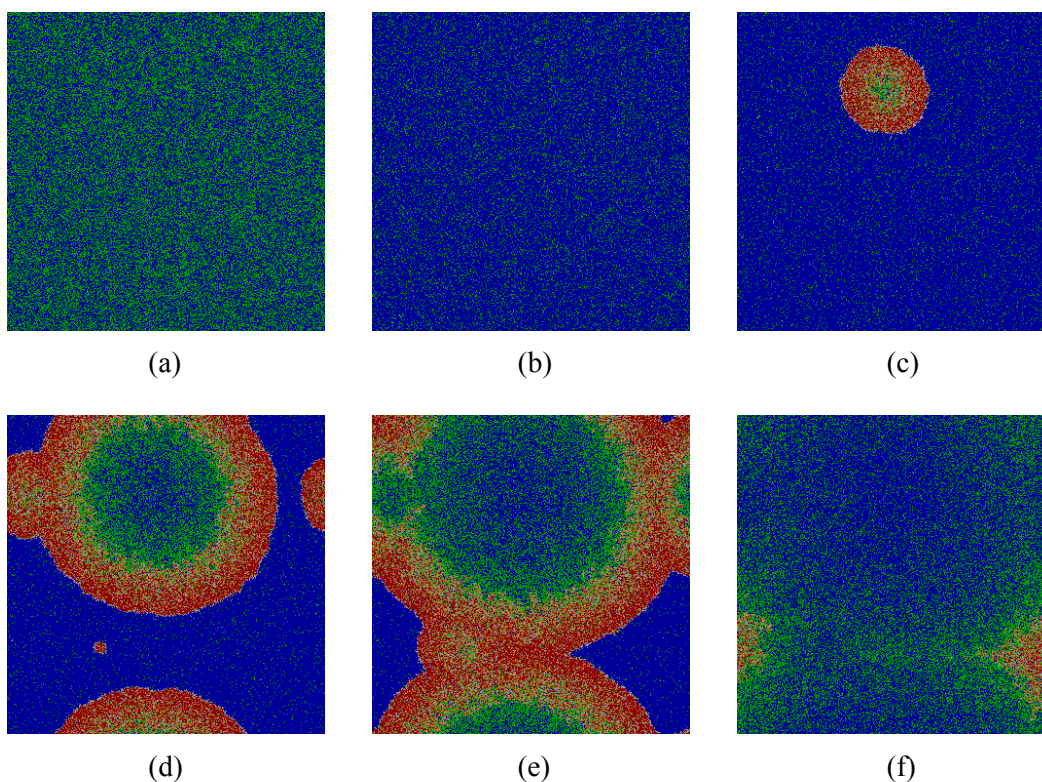


Figura 3.2. Fotografías correspondientes a la primera oscilación de la figura 3.1. Las áreas de color verde y azul corresponden a  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en las fases hex y  $1 \times 1$ , respectivamente; las áreas de color rojo son  $\text{O}_{(\text{ads})}$ ; las áreas de color amarillo y blancas son celdas vacías en los arreglos hex y  $1 \times 1$ , respectivamente.

### 3.2.2 Efecto de la difusión

El proceso de difusión del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es muy importante en la obtención de oscilaciones y patrones espaciales en el sistema. Tal proceso permite que las diferentes zonas de la superficie se conecten, permitiendo que los osciladores locales desaparezcan y se forme un

oscilador global, esto es, en las simulaciones, se ha observado que el sistema presenta comportamientos libres cuando la constante de velocidad de tal proceso tiene un valor intermedio ( $30 \text{ s}^{-1}$ ). Si el valor difusivo disminuye, el periodo de las oscilaciones es más pequeños, pero si tal velocidad continúa disminuyendo las oscilaciones libres se apagan a medida que transcurre el tiempo, convirtiéndose en una oscilación amortiguada. Este fenómeno se debe a que sobre la superficie no se forma un mecanismo sincronizado, como en el caso de las oscilaciones libres, ya que demasiados frentes de reacción se crean sobre tal superficie, los cuales colisionan unos con otros y aún no se han extinguido en su totalidad cuando nuevos frentes de reacción se crean, por tanto la etapa de recuperación no se observa, rompiendo con la sincronización de la superficie y de esta manera también se rompe su homogeneidad. Además, debido al poco movimiento que tienen las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , no reaccionan completamente con los átomos de  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , sino que en la superficie quedan restos de éstos formando islas.

Por otra parte, cuando la velocidad del proceso de difusión aumenta el periodo de las oscilaciones aumenta, debido a que los núcleos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se demoran en formarse por la movilidad de las moléculas, por tanto retardan la transición de fase  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ .

El escenario anterior se encuentra ilustrado en la figura 3.3 para redes de  $1024 \times 1024$  celdas: (a) oscilaciones amortiguadas con una  $W_{\text{difCO}} = 10 \text{ s}^{-1}$ ; (b) oscilaciones irregulares con una  $W_{\text{difCO}} = 20 \text{ s}^{-1}$ ; oscilaciones libres con una: (c)  $W_{\text{difCO}} = 30 \text{ s}^{-1}$ ; (d)  $W_{\text{difCO}} = 40 \text{ s}^{-1}$ ; (e)  $W_{\text{difCO}} = 50 \text{ s}^{-1}$  y (f)  $W_{\text{difCO}} = 60 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.2.3 Efecto de la desorción

Como puede observarse, en la explicación dada en la sección 3.2.1, el proceso de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es de crucial importancia para la creación de los frentes de reacción sobre la superficie. Si este proceso no se toma en cuenta en las simulaciones, en el sistema nunca podrían producirse oscilaciones y la fase  $1 \times 1$  se envenenaría por  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Por tanto, el proceso de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es el principal causante de la formación de fenómenos oscilatorios y espaciales en la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  en  $\text{Pt}(100)$ .

En las simulaciones, las oscilaciones libres se obtienen si la constante de velocidad para el proceso de desorción se encuentra en el intervalo de  $\approx 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , manteniendo la velocidad de difusión constante de  $30 \text{ s}^{-1}$ , como se muestra en la figura 3(c). Cuando hay un aumento en la velocidad de desorción, los periodos de las oscilaciones se hacen más pequeños, debido a que, al haber un aumento en la liberación de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , sobre la fase  $1 \times 1$  también aumenta la creación de frentes de reacción. Pero cuando las velocidades aumentan aún más, las oscilaciones libres empiezan a declinar en oscilaciones irregulares. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente forma: al aumentar la velocidad de desorción  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , ocasiona que se generen demasiados frentes de reacción y la colisión entre ellos es casi inmediata, pero todavía los frentes de reacción iniciales no se han extinguido completamente cuando nuevos frentes se forman sobre la superficie. Ahora, cuando la velocidad de desorción disminuye, los periodos de las oscilaciones llegan a ser más grandes, ya que la generación de algún frente de reacción sobre la superficie se retarda.

Por otra parte, cuando se mantienen fijos los valores de la velocidad de desorción ( $\approx 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) y disminuye la velocidad de difusión del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , por ejemplo a  $10 \text{ s}^{-1}$ , las oscilaciones libres se transforman en comportamientos amortiguados, como puede observarse en la figura 3.3(a). Este comportamiento se debe a que al tener poca movilidad

las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , éstas tienen más oportunidad de desorber o de reaccionar, ocasionando que el proceso de desorción compita con el proceso de reacción. Pero, si la velocidad de desorción aumenta manteniendo la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  constante ( $10 \text{ s}^{-1}$ ), la oscilación se amortigua más rápido, debido a que sobre la superficie se crean demasiados frentes de reacción.

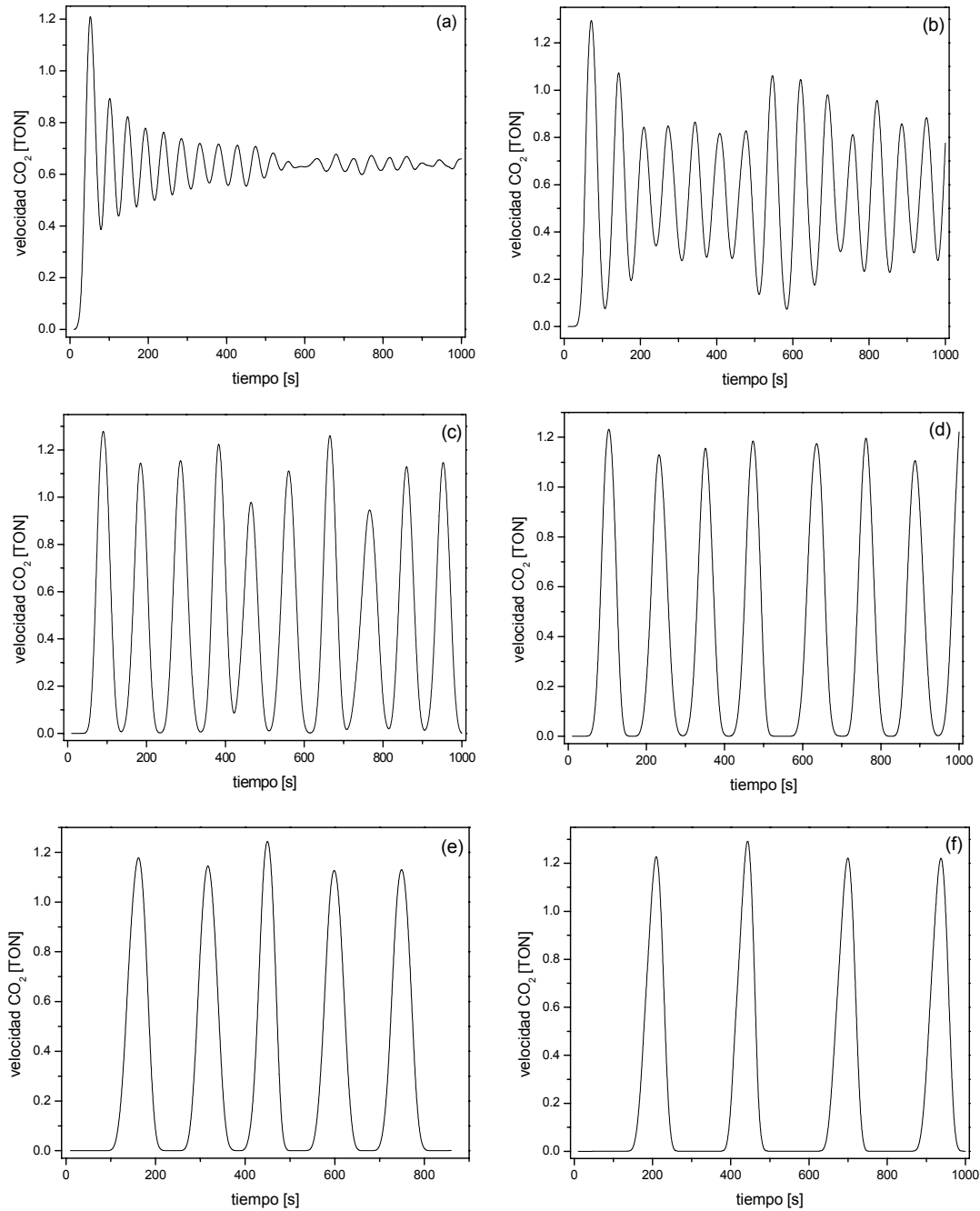


Figura 3.3. Efecto del proceso de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en el comportamiento de las oscilaciones. Las otras constantes de velocidad son:  $W_{\text{desCO}} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.07 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.2.4 Efecto de las transformaciones de la superficie

El modelo HS es muy sensible a la transición de fase  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ , pequeños cambios en los valores de las constantes de velocidad provocan que las oscilaciones presenten diferentes comportamientos. Las oscilaciones libres pueden ser observadas si las constantes de velocidad para los procesos de nucleación y entrapamiento tienen un valor en el intervalo  $0.015\text{-}0.03 \text{ s}^{-1}$ . Si el valor en el proceso de reconstrucción aumenta, las oscilaciones libres decaen en oscilaciones amortiguadas. Esto puede entenderse debido a que la etapa de transformación es más rápida que la etapa de recuperación. Esto hace que exista un rompimiento en el mecanismo sincronizado. Las oscilaciones obtenidas por este efecto se muestran en la figura 3.4, las cuales son acompañadas por diferentes patrones como se indica en la figura 3.5: (a) tipo célula o burbuja, (b) doble espiral, (c) y (d) tiro al blanco, (e) onda espiral y (f) turbulencias. Toda esta gama de patrones también fueron observados en las simulaciones realizadas por Gelten y colaboradores para la misma reacción [1].

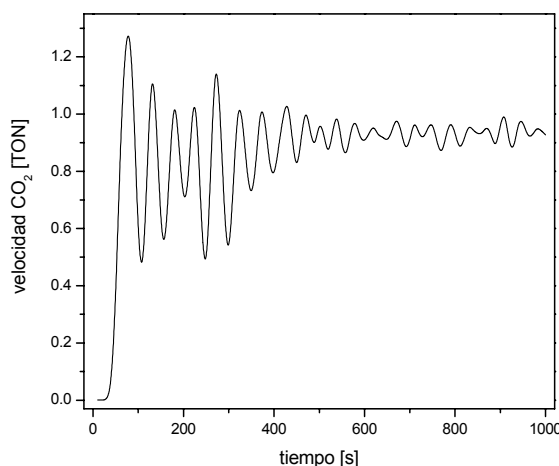


Figura 3.4. Oscilaciones amortiguadas. Las constantes de velocidad son:  $W_{\text{desCO}} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = 30 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.075 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.07 \text{ s}^{-1}$ .

Ahora, si las constantes de velocidad disminuyen, los periodos de las oscilaciones llegan a ser más grandes, debido a que la formación de los núcleos y el proceso de entrapamiento se crean lentamente sobre la superficie, por tanto la etapa de transformación  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$  se activa también con lentitud. Sin embargo, si tal disminución continúa, la reconstrucción no llega a observarse.

Por otra parte, las oscilaciones libres se pueden observar si la constante de velocidad para la transformación  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  se encuentra en el intervalo de  $\approx 5 \times 10^{-2}$  a  $1.5 \text{ s}^{-1}$ . Cuando la constante de velocidad aumenta dentro de este intervalo los frentes de reacción de los patrones celulares se hacen más delgados, esto se debe a que al aumentar tal proceso la etapa de recuperación es muy rápida, es decir, las celdas vacías que deja la reacción  $\text{CO}_{(\text{ads})} + \text{O}_{(\text{ads})}$  tienen mayor probabilidad de regresar a la fase hex, compitiendo con la adsorción de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  y  $\text{O}_{2(\text{gas})}$  y con la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Este hecho es mostrado en la figura 3.6, en donde: (a) un frente de reacción se crea a 75 s después del inicio de la



reacción; (b) el frente crece y se propaga sobre la superficie sin que sea frenado por las fronteras de ésta a 90 s; (c) después aparece otro frente de reacción y también crece y se propaga a 100 s; y (d) colisionan entre ellos y consigo mismo por las ccp a 105 s.

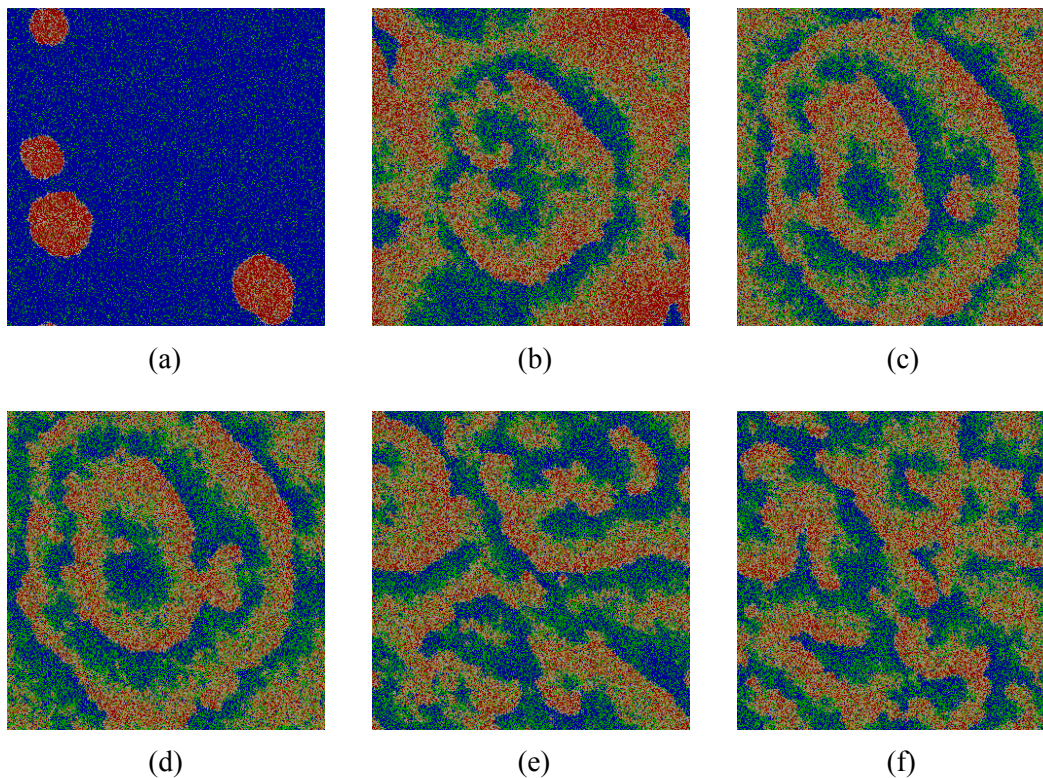


Figura 3.5. Diferentes tipos de patrones obtenidos de una red de  $1024 \times 1024$  celdas: (a) 40 s, (b) 370 s, (c) 430 s, (d) 435 s, (e) 590 s y (f) 980 s. La designación de colores es la utilizada en la figura 3.2.

Sin embargo, cuando la constante de velocidad del proceso de reconstrucción  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  es mayor a  $1.5 \text{ s}^{-1}$  las oscilaciones desaparecen. Esto se debe, a que cuando esta constante aumenta demasiado, casi no hay oportunidad para que adsorba oxígeno y la franja que forma éste en el frente de reacción del patrón tipo célula se rompe, debido a que la franja se hace más delgada, como puede observarse en la figura 3.6, así la cantidad de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  es demasiado poca para reaccionar con el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  que se encuentra en exceso. Ahora cuando, la constante de velocidad disminuye, ocurre el caso contrario, esto es, sobre la superficie los átomos de oxígeno están en exceso y hay poco  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , así la fase  $1 \times 1$  no tiene la suficiente fuerza para regresar a la fase hex, con lo cual el mecanismo sincronizado se rompe. Un ejemplo de esto puede observarse en la figura 3.5(a), en donde las células casi en su totalidad están compuestas de  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . Si la constante de velocidad sigue en disminución, la superficie se envenena por un exceso de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ .

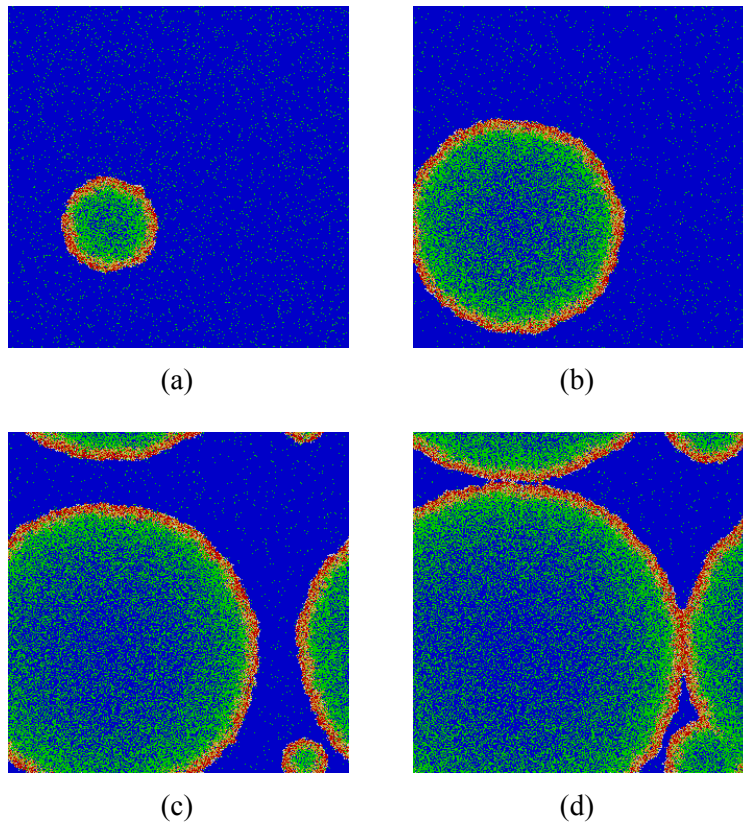


Figura 3.6. Fotografías tomadas de una simulación para una red de  $1024 \times 1024$  celdas. Las constantes de velocidad son:  $W_{\text{desCO}} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = 30 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.03 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 1.0 \text{ s}^{-1}$ . La designación de colores es la utilizada en la figura 3.2.

### 3.2.5 Efecto del tamaño de red

El estudio del efecto que produce el tamaño de red en la formación de los diferentes comportamientos oscilatorios y patrones espaciales es muy importante en el análisis. Se ha observado que la obtención de oscilaciones libres en redes grandes ( $512 \times 512$  o más celdas) ocurre cuando la constante de difusión tiene un valor relativamente alto ( $30 \text{ s}^{-1}$ ), si tal valor disminuye las oscilaciones libres declinan en fenómenos amortiguados o irregulares. Entonces es necesario disminuir el tamaño de red para que aparezcan las oscilaciones libres. Esto nos da a entender que el proceso de difusión es el responsable para que en una red grande se puedan producir oscilaciones libres, y como fue explicado en la sección 3.2.2, dicho proceso conecta las diferentes zonas de la red para homogenizar la dinámica de ésta.

Por ejemplo, la figura 3.3(b) muestra que en el sistema se forman oscilaciones irregulares con un valor de  $W_{\text{difCO}} = 20 \text{ s}^{-1}$  para una red de  $1024 \times 1024$  celdas, cuando se realiza la simulación para una red de  $512 \times 512$  celdas (figura 3.7(a)) las oscilaciones siguen siendo irregulares pero son más estables comparadas con las que se obtuvieron para la red de  $1024 \times 1024$  celdas, es decir, la irregularidad es menor, debido a que sobre la superficie se han disminuido los frentes de reacción. Cuando la simulación se hace para una red de  $256 \times 256$  celdas (figura 3.7(b)) las oscilaciones irregulares se transforman en oscilaciones

libres, aunque el periodo sea irregular. Al disminuir la red a  $128 \times 128$  celdas (figura 3.7(c)) se observa que las oscilaciones continúan siendo libres, ya que, con ese tamaño de red son muy pocos los frentes de reacción que se forman y con el valor de difusión que se tiene la red se homogeniza.

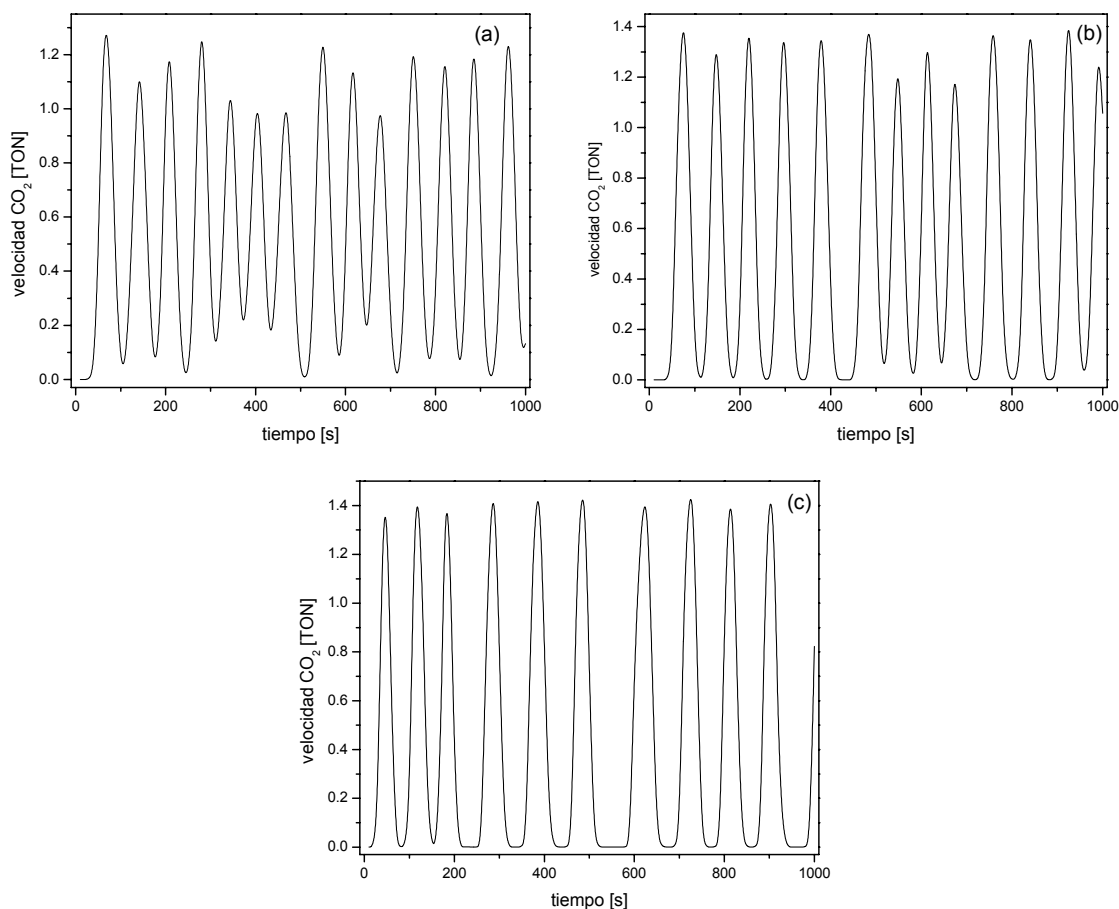


Figura 3.7. Comportamientos oscilatorios para diferentes tamaños de red con una constante de velocidad para la difusión del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  de  $20 \text{ s}^{-1}$ . Las otras constantes de velocidad son las indicadas en la figura 3.3.

tamaño de red (celdas)	tamaño real ( $\mu\text{m}^2$ )
$128 \times 128$	$\approx 0.035 \times 0.035$
$256 \times 256$	$\approx 0.70 \times 0.70$
$512 \times 512$	$\approx 0.14 \times 0.14$
$1024 \times 1024$	$\approx 0.28 \times 0.28$

Tabla 3.2. Tamaño de las redes simuladas y su correspondiente valor real.

Es importante mencionar que la escala de las redes utilizadas en las simulaciones es muy diferente a la escala de los patrones observados experimentalmente. El tamaño correspondiente a la longitud real de cada una de las redes utilizadas en las simulaciones se muestran en la tabla 3.2. El tamaño de los patrones observados en los experimentos sobre la

superficie de Pt(100) tienen un diámetro de  $600 \mu\text{m}$  [22,23] y longitudes desde  $213 \times 294 \mu\text{m}^2$  hasta  $1.1 \times 1.4 \text{ mm}^2$  [24].

### 3.2.6 Efecto de la $p\text{CO}$

Los resultados discutidos anteriormente se obtuvieron con una  $p\text{CO} = 2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , si tal presión aumenta los periodos de las oscilaciones libres también aumentan, esto puede ser explicado de la siguiente manera: al haber un aumento en la presión, y de acuerdo a las ecuaciones (2.1) y (2.2), la probabilidad de adsorción de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  se incrementa, esto provoca que la probabilidad disminuya para que dos celdas a nn queden vacías en la fase  $1 \times 1$  y cuando una celda en la fase  $1 \times 1$  queda vacía, ésta tiene más posibilidades de que sea ocupada por una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , por tanto la adsorción disociativa del oxígeno y la formación de los frentes de reacción se demoran. Este comportamiento está indicado en la figura 3.8, en la cual el periodo de las oscilaciones es más grande comparado con el periodo obtenido de las oscilaciones de la figura 3.3(c).

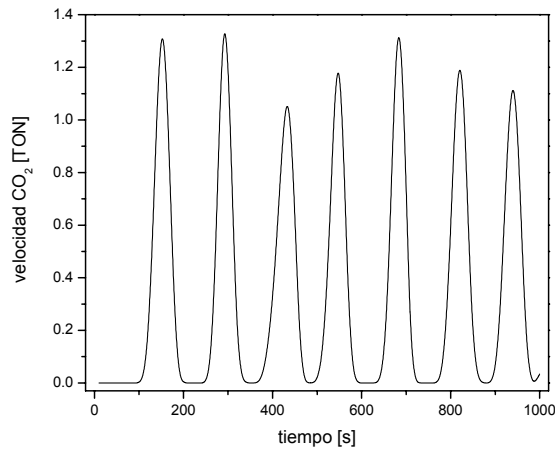


Figura 3.8. Oscilaciones libres para una red de  $1024 \times 1024$  celdas. La  $p\text{CO} = 3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ . Las constantes de velocidad son:  $W_{\text{desCO}} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = 30 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.07 \text{ s}^{-1}$ .

Por otra parte, cuando la  $p\text{CO}$  disminuye, el caso contrario se observa, es decir, el periodo de las oscilaciones es más pequeño. Sin embargo, si la  $p\text{CO}$  continúa en disminución, en el sistema se forman oscilaciones amortiguadas y moduladas, debido a que al disminuir la probabilidad de adsorción de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$ , la posibilidad de que se creen dos celdas vacías a nn en la fase  $1 \times 1$  aumenta, ocasionando que sobre la superficie se formen demasiados frentes de reacción. Tales hechos pueden observarse en las gráficas de la figura 3.9, en donde se muestran las oscilaciones obtenidas para redes de  $1024 \times 1024$  celdas.

Estos resultados merecen una especial atención, debido a que las oscilaciones de la figura 3.9(a) son acompañadas por una rica variedad de fenómenos espaciales (figura 3.10). Al inicio de la simulación, se observa que las oscilaciones se comportan de manera irregular, mostrando patrones espaciales tipo célula (figura 3.10(a)), cuando la reacción sigue en curso, la oscilación se atenúa, y en ese momento los fenómenos espaciales se transforman en tipo tiro al blanco (figuras 3.10(b) y 3.10(c)); para después transformarse en

patrones de doble espiral (figuras 3.10(d)-3.10(f)); los cuales declinan en la formación de ondas en espiral (figuras 3.10(g)-3.10(i)); hasta llegar a convertirse en comportamientos turbulentos.

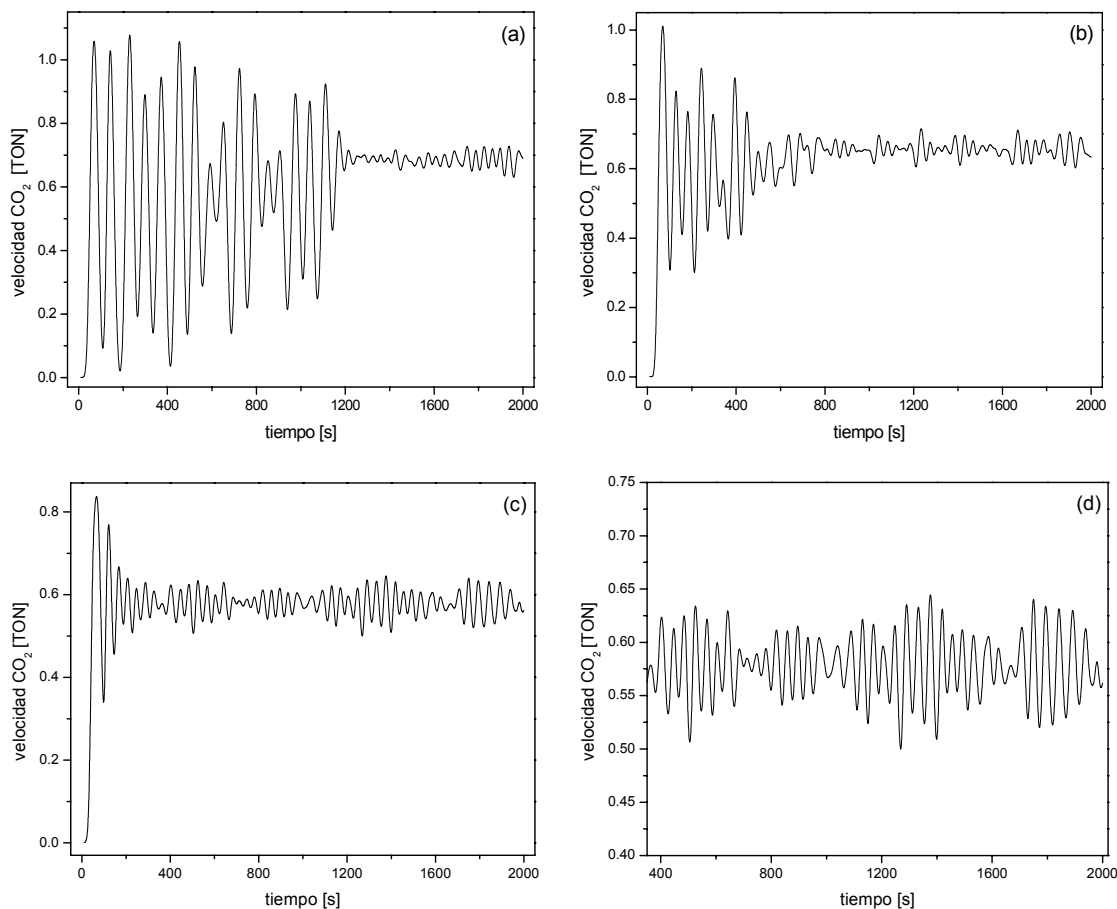


Figura 3.9. Oscilaciones amortiguadas: (a)  $p\text{CO} = 1.5 \times 10^{-3}$  Pa y (b)  $p\text{CO} = 1.3 \times 10^{-3}$  Pa. Oscilaciones moduladas: (c)  $p\text{CO} = 1.0 \times 10^{-3}$  Pa y (d) ampliación de la figura 3.9(c). Las constantes de velocidad son la mismas de la figura 3.8.

La aparición de los diferentes patrones espaciales sobre la superficie, puede deberse a que cuando se forma un patrón celular y crece, existe la posibilidad que en el interior de éste se forme un segundo frente de reacción, ocasionando la aparición de un patrón tiro al blanco. Al haber una disminución en la  $p\text{CO}$ , como se dijo, hay la probabilidad de un aumento de celdas vacías en la fase  $1 \times 1$ , por tanto también aumenta la probabilidad de que ellas regresen a la fase hex, así tal fase crece en el borde interior del primer frente y como la reacción entre  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  puede llevarse a cabo a través de la interfase, el patrón celular del segundo frente puede experimentar un rompimiento en una parte pequeña de la orilla y ocasiona el inicio de la formación de un patrón doble espiral. Debido a que el patrón es simétrico, los dos brazos de la espiral colisionan entre ellos para formar un patrón celular, pero restos de los brazos quedan en el interior de la célula para continuar con la creación de nuevas espirales dobles; así se forma un patrón similar al tipo tiro al blanco, aunque en este

caso en vez de formarse una célula en el interior del primer frente se crea una doble espiral. Tales espirales son muy estables durante un periodo de tiempo, pero una pequeña ruptura en el borde de la doble espiral, ocasionada por la reacción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  entre el primer frente (célula) y el segundo frente (doble espiral), provoca la separación de los dos brazos de dicha espiral. Cada brazo, ya separado, forma lo que se conoce como ondas en espiral; siendo estables en un lapso de tiempo finito. Sobre la superficie otras espirales se pueden formar y colisionan entre ellas. Durante el transcurso de la reacción, estas colisiones ocasionan la formación de fenómenos turbulentos, los cuales se mantienen indefinidamente.

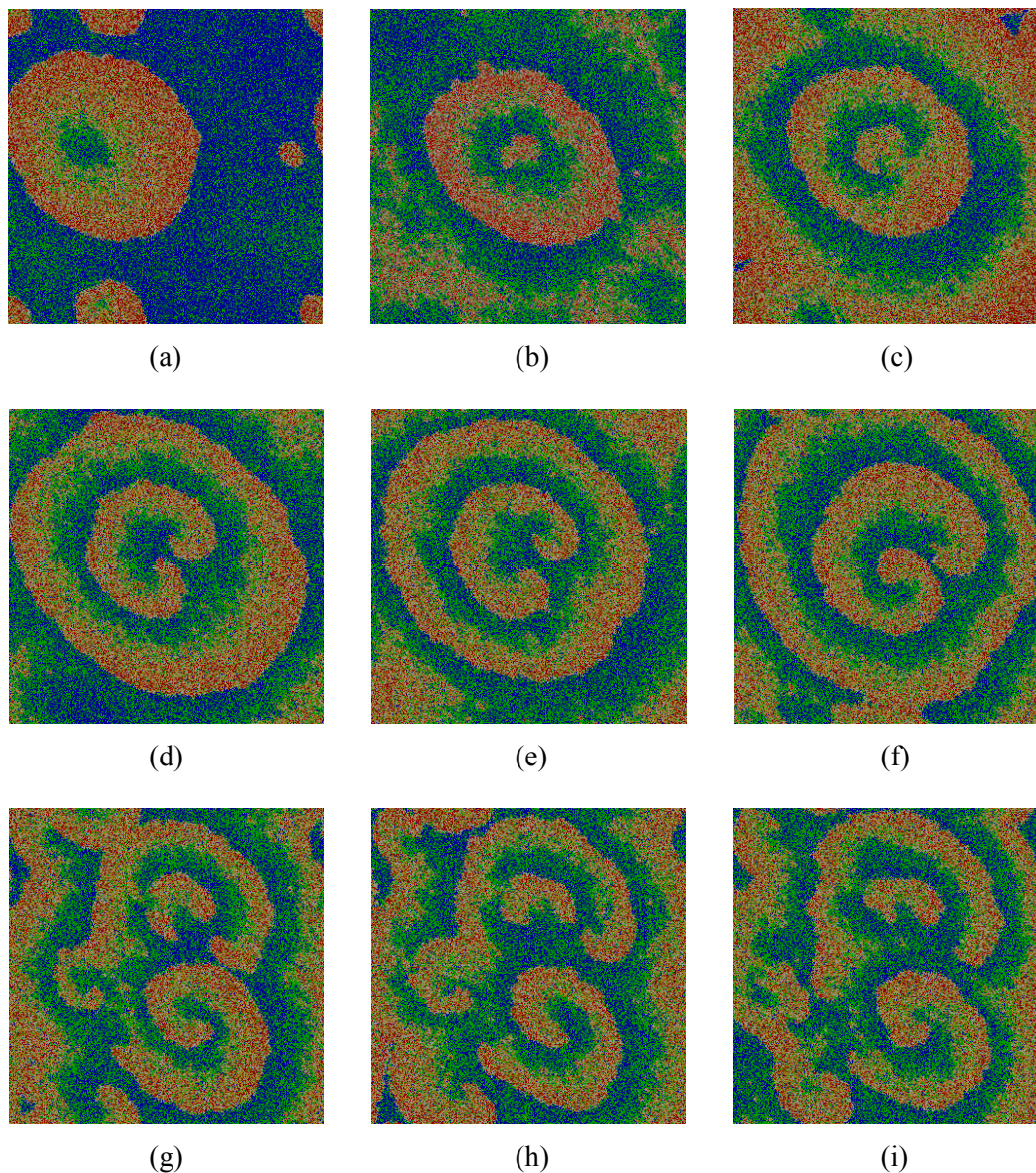


Figura 3.10. Serie de imágenes mostrando la obtención de diferentes patrones durante las oscilaciones de la figura 3.9(a): (a) 770 s, (b) 1130 s, (c) 1170 s, (d) 1195 s, (e) 1230 s, (f) 1350 s, (g) 1780 s, (h) 1815 s e (i) 1885 s. La designación de colores es la utilizada en la figura 3.2 y las constantes de velocidad son las mismas de la figura 3.8.

Los patrones tipo ondas espirales y turbulentos se han observado de manera experimental en las reacciones  $\text{CO}+\text{O}_2$  y  $\text{NO}+\text{CO}$  sobre la superficie de  $\text{Pt}(100)$  [22,25] y en la reacción  $\text{CO}+\text{O}_2$  sobre la superficie de  $\text{Pt}(110)$  [24]. En este último sistema, la formación de estructuras celulares o burbujas también han sido encontradas.

La formación del patrón tiro al blanco se observa mejor en las siguientes imágenes (figura 3.11), las cuales aparecen durante las oscilaciones de la figura 3.9(b). Las figuras 3.11(a) y 3.11(b) muestran la generación y crecimiento de un patrón tipo célula a 260 y 265 s, respectivamente; en el interior de la célula se forma otro frente de reacción al azar, como es indicado en la figura 3.11(c) a 270 s, y las figuras 3.11(d)-3.11(f) muestran como los dos frentes crecen para formar el patrón tipo tiro al blanco en un lapso de tiempo de 275-285 s. Este tipo de patrones han sido observados experimentalmente en la reacción  $\text{CO}+\text{O}_2$  sobre la superficie de  $\text{Pt}(110)$  [24,26] y  $\text{NO}+\text{CO}$  sobre la superficie de  $\text{Pt}(100)$  [25].

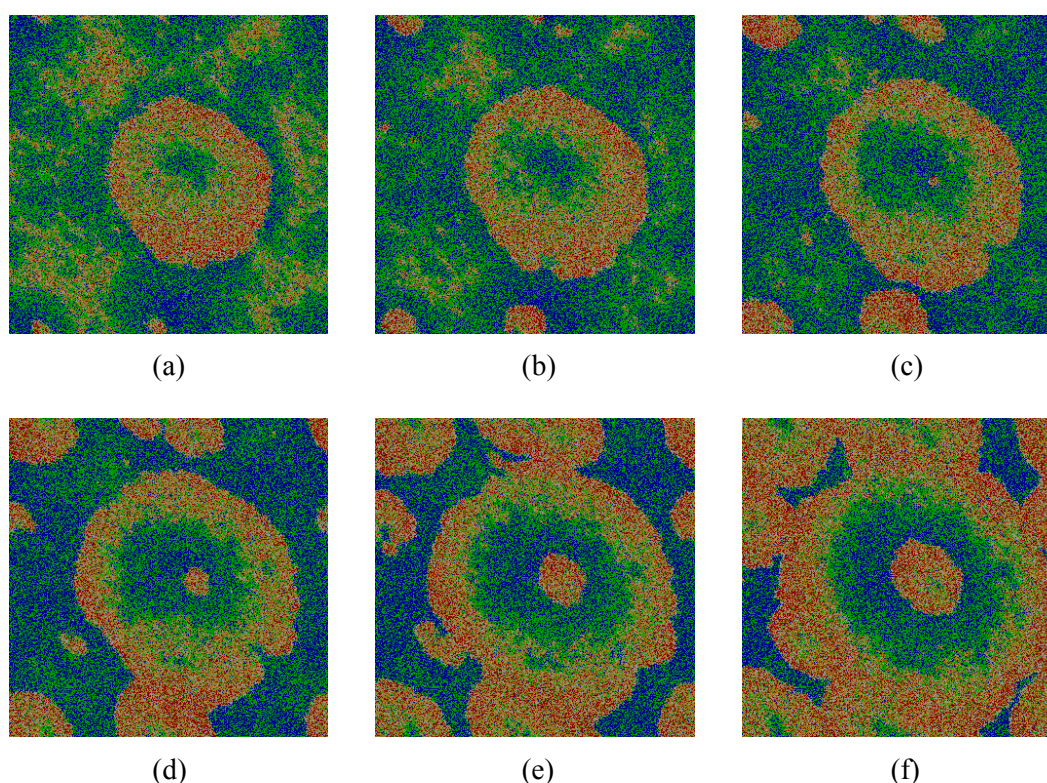


Figura 3.11. Secuencia fotográfica que muestra la creación y evolución de un patrón tipo tiro al blanco. La designación de colores es la utilizada en la figura 3.2 y las constantes de velocidad son las mismas de la figura 3.8.

Gelten et al. [1] reportaron en su trabajo que en la reacción de oxidación de  $\text{CO}$  sobre  $\text{Pt}(100)$  se forman diferentes patrones espaciales: celulares o burbujas, tiro al blanco, dobles espirales, ondas en espiral y turbulentos. Pero ellos mencionan que las estructuras tipo tiro al blanco, doble espiral y onda en espiral se crean debido a un aumento en el proceso de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Mientras que en este trabajo se ha podido encontrar la misma variedad de patrones, pero por dos vías diferentes: en primer lugar haciendo un aumento en la velocidad de los procesos de nucleación y entrapamiento, aunque tales patrones no se ven

muy bien definidos, y en segundo lugar al realizar una disminución en la  $p\text{CO}$ , obteniendo patrones con bastante claridad.

Otro fenómeno interesante que se puede observar en el presente estudio es la obtención de oscilaciones moduladas (figuras 3.9(c) y 3.9(d)), en las cuales se ha observado que al inicio de la oscilación se forman patrones tipo célula para después declinar en patrones turbulentos, manteniéndose de manera indefinida. Tales oscilaciones no fueron reportadas en el trabajo de Gelten *et al.* [1]. Por lo tanto, el presente análisis aporta a la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100) otra variedad de fenómenos oscilatorios. Dichas oscilaciones tal vez se forman debido a que la poca cantidad de moléculas adsorbidas de CO no son capaces de consumir a los átomos de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  y sobre la superficie se forman demasiadas islas de  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , aunque no llegan a envenenar a ésta.

### 3.3 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado por simulaciones la reacción de  $\text{CO} + \text{O}_2$  sobre la superficie de Pt(100) utilizando el método de Monte Carlo Dinámico a temperatura constante y a condiciones de UHV. Este estudio está basado parcialmente en el modelo HS, el cual fue utilizado originalmente por Gelten *et al.* [1] para el mismo sistema (ver detalles en el capítulo 2). Es pertinente mencionar que Gelten *et al.* también reportaron los mismos fenómenos espaciales y espaciotemporales observados en este análisis, de manera que el modelo antes mencionado se ha reproducido satisfactoriamente.

La aparición de la diversidad de fenómenos tanto temporales como espaciales, se debe a los cambios que experimenta el sistema por la influencia de los diferentes procesos involucrados en la simulación, aquí se puede decir que el sistema está dominado principalmente por la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , efectos de transición de fase y por el cambio de la  $p\text{CO}$ . Tales procesos han sido investigados en detalle aportando los siguientes resultados:

- a) Durante la aparición de oscilaciones libres se forma un mecanismo sincronizado mostrando la generación de patrones tipo célula o burbuja. Mientras que cuando aparecen oscilaciones irregulares, amortiguadas y moduladas se rompe el mecanismo sincronizado. Cuando se obtienen oscilaciones amortiguadas (en ciertos casos) los patrones celulares decaen en patrones tiro al blanco, espirales dobles, ondas espirales y turbulentos. Estos últimos se mantienen indefinidamente en la reacción. Mientras que cuando el sistema muestra oscilaciones moduladas las estructuras celulares se transforman en fenómenos turbulentos.
- b) En redes grandes ( $512 \times 512$  celdas o más), las oscilaciones libres aparecen si la constante de velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es un poco alta ( $30 \text{ s}^{-1}$  o más), si este valor aumenta los periodos de las oscilaciones llegan a ser más grandes. Cuando la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  disminuye ( $< 30 \text{ s}^{-1}$ ), las oscilaciones libres decaen en un comportamiento amortiguado.
- c) Las oscilaciones libres puedan ser observadas si la velocidad de desorción del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  tiene un valor bastante bajo ( $< 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), cuando esta velocidad se encuentra en un valor intermedio, entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , los periodos de las oscilaciones se



muestran regulares, siempre y cuando la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sea de  $30 \text{ s}^{-1}$  o más. Si el valor de la velocidad de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es mayor a  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  y la velocidad de difusión del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se mantiene constante, entonces el periodo de las oscilaciones es más pequeño. Sin embargo, cuando el valor de la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es bajo, por ejemplo  $10 \text{ s}^{-1}$ , y la velocidad de desorción toma algún valor en el intervalo entre  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , entonces se observan oscilaciones amortiguadas.

- d) Las oscilaciones libres se forman cuando los procesos de nucleación y atrapamiento tienen velocidades entre  $0.015$  y  $0.03 \text{ s}^{-1}$ . Si estos valores aumentan, las oscilaciones libres se transforman en oscilaciones amortiguadas. Este comportamiento oscilatorio es acompañado por diferentes estructuras espaciales: células, tiro al blanco, dobles espirales, ondas en espiral y turbulencias. Si la velocidad de estos procesos disminuye, el periodo de las oscilaciones libres es más grande.

Por otra parte, las oscilaciones libres son observadas cuando el valor de la velocidad del proceso de transformación  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  se encuentra alrededor del intervalo de  $0.05$  a  $1.5 \text{ s}^{-1}$

- e) Las oscilaciones libres se observan cuando la  $p\text{CO} = 2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ . Si tal valor de presión aumenta el valor del periodo de las oscilaciones también aumenta. Sin embargo, cuando la  $p\text{CO}$  disminuye el comportamiento libre declina a favor de oscilaciones amortiguadas y moduladas. Este fenómeno ocurre debido al aumento que experimenta el proceso de adsorción-disociación de las moléculas de oxígeno. Cuando en el sistema se forman oscilaciones amortiguadas, éstas son acompañadas por la formación de estructuras celulares, tiro al blanco, dobles espirales, ondas en espiral y turbulentas.

En resumen, este estudio revela muchas características observadas experimentalmente en reacciones catalíticas sobre la superficie de  $\text{Pt}(100)$  o inclusive en otros tipos de sistemas. El análisis presenta los ingredientes necesarios para entender la relación que existen entre los diferentes comportamientos oscilatorios y la formación de patrones espaciotemporales y las velocidades de los principales procesos que dominan en el sistema.

### 3.4 Bibliografía

- [1] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* **108**, 5921 (1998).
- [2] G. Ertl, P. R. Norton, J. Rüstig. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 177 (1982).
- [3] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl. *J. Rüstig. Surf. Sci. Lett.* **134**, L517 (1983).
- [4] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig. *J. Chem. Phys.* **83**, 1578 (1985).
- [5] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1725 (1985).
- [6] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **84**, 3519 (1986).
- [7] G. Ertl. *Langmuir.* **3**, 4 (1987).
- [8] R. Imbihl, G. Ertl. *Chem. Rev.* **95**, 697 (1995).
- [9] M. A. Barteau, E. I. Ko, R. J. Madix. *Surf. Sci.* **102**, 99 (1981); **104**, 161 (1981).
- [10] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **78**, 7437 (1983); **78**, 7448 (1983).

- [11] A. Hopkinson, X. C. Guo, J. M. Bradley, D. A. King. *J. Chem. Phys.* **99**, 8262 (1993).
- [12] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King. *J. Chem. Phys.* **104**, 3810 (1996).
- [13] P. R. Norton, K. Griffiths, P. E. Bindner. *Surf. Sci.* **138**, 125 (1984).
- [14] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner. *J. Chem. Phys.* **73**, 5862 (1980).
- [15] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **95**, 2109 (1991).
- [16] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R. Bassett, R. Imbihl, G. Ertl. *Surf. Sci.* **245**, 96 (1991).
- [17] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig. *J. Chem. Phys.* **83**, 1578 (1985).
- [18] T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, P. R. Norton. *J. Chem. Phys.* **79**, 3529 (1983).
- [19] A. Hopkinson, X. C. Guo, J. M. Bradley, D. A. King. *J. Chem. Phys.* **99**, 8262 (1993).
- [20] Y. Y. Yeo, C. E. Wartnaby, D. A. King. *Science*. **268**, 1731 (1995).
- [21] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl. *Surf. Sci. Lett.* **121**, L553 (1982).
- [22] J. Lauterbach, H. H. Rotermund. *Surf. Sci.* **311**, 231 (1994).
- [23] T. P. Lele, J. Lauterbach. *Chaos*. **12**, 164 (2002).
- [24] H. H. Rotermund. *Surf. Sci. Rep.* **29**, 265 (1997).
- [25] G. Veser, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **100**, 8492 (1994).
- [26] K. C. Rose, D. Battogtokh, A. Mikhailov, R. Imbihl, W. Engel, A. M. Bradshaw. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3582 (1996).

## Capítulo 4

- *Y cuando tú los llamas, ¿ellos responden por sus nombres?*  
 – *pregunto el mosquito.*  
 – *No, pues en realidad eso nunca sucede.*  
 – *Pues entonces, ¿de que les sirve tener nombres?*  
 – *Bueno, a ellos no les sirve de nada, pero yo supongo que sí les sirve a las gentes que les ponen esos nombres* – *Respondió Alicia –; si eso no fuese útil, ¿para qué tendrían nombre las cosas?*

*Lewis Carroll (1832-1898)*  
*Alicia a través del espejo*

## Reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100): parte I

Las nuevas evidencias experimentales aportadas por Zaera y colaboradores conlleva a profundas modificaciones en el esquema de reacción clásicamente aceptado. Con el fin de ir comprendiendo paso a paso los efectos de estas modificaciones, se irán introduciendo paulatinamente en el modelo adaptaciones sucesivas que culminarán con el modelo final en el que todos los efectos serán incorporados. Por tanto, en el presente capítulo se describen: (i) la primera adaptación que se hace del modelo HS a la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100), (ii) el algoritmo de simulación para cada uno de los procesos involucrados en el transcurso de la reacción y (iii) los correspondientes resultados que se obtuvieron utilizando simulaciones de DMC.

### 4.1 Modelo

El modelo HS descrito en el capítulo 2 y utilizado en el capítulo 3 para la reacción de oxidación de CO se adapta para el sistema de la reacción NO+CO sobre la superficie de Pt(100). Algunos de los procesos explicados en el capítulo 2 se mantienen para este sistema, los cuales son:

1. Adsorción y desorción de CO en fase hex y  $1 \times 1$ .
2. Difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en fase hex y  $1 \times 1$ .
3. Producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ .
4. Transformación de la superficie: nucleación y transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ .

A continuación se describe la primera adaptación que se hizo del modelo HS para el sistema NO+CO sobre Pt(100). Se incorporan los siguientes procesos adicionales de acuerdo al mecanismo alternativo de reacción, en el cual se toma en cuenta que la

producción de  $N_{2(gas)}$  se debe a la formación de una especie intermediaria  $(N-NO)^*$  (ver capítulo 1, sección 1.4).

#### 4.1.1 Adsorción y desorción de NO

Las observaciones experimentales muestran que los procesos de adsorción y de desorción de CO y de NO son similares [1-4]. Si embargo en esta parte del trabajo, se simplifica a que los procesos de adsorción y de desorción del NO se llevan a cabo únicamente en la fase  $1 \times 1$ ; este hecho se toma así debido a que las moléculas de  $NO_{(ads)}$  sólo pueden disociar en tal simetría [1,2], además de que esta consideración ya había sido tomada en cuenta en publicaciones concernientes al sistema en cuestión [5]. El flujo de las moléculas de  $NO_{(gas)}$  se calcula con las ecuaciones (2.1) y (2.2) y la velocidad de desorción del  $NO_{(ads)}$  se evalúa con la ecuación (2.3).

#### 4.1.2 Difusión de $NO_{(ads)}$

En el modelo el proceso de difusión del  $NO_{(ads)}$  se considera igual al proceso de difusión del  $CO_{(ads)}$ , es decir, ambas especies difunden por medio de saltos a celdas vacías que estén como nn. Por simplicidad del modelo, el  $NO_{(ads)}$  difunde sólo en la fase  $1 \times 1$  y su constante de velocidad se calcula con un factor de frecuencia apropiado. Mientras que la difusión del  $CO_{(ads)}$  se considera sobre ambas fases y puede también tomar lugar a través de las fronteras entre los dos arreglos geométricos.

#### 4.1.3 Disociación de $NO_{(ads)}$

Este proceso únicamente puede efectuarse sobre la fase  $1 \times 1$  en la superficie de Pt(100) [1,2], siempre y cuando exista la disponibilidad de una celda vacante como nn. La velocidad de disociación es calculada como un proceso activado utilizando la ecuación (2.3) con un factor de frecuencia y una energía de activación adecuados. La disociación del  $NO_{(ads)}$  es similar a la disociación del  $O_{2(ads)}$ , con la diferencia de que la primera toma lugar después de la adsorción mientras que en la segunda los procesos de adsorción y disociación son simultáneos. La figura 4.1 muestra un ejemplo de la disociación del  $NO_{(ads)}$ .

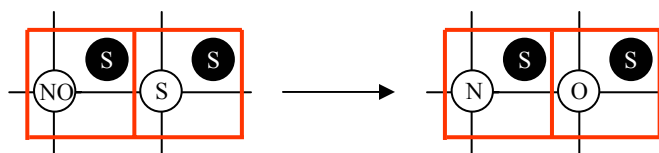


Figura 4.1. Una de cuatro posibles formas para que el óxido nítrico disocie en la simetría  $1 \times 1$ .

#### 4.1.4 Producción de $N_{2(gas)}$

Sobre la superficie de Pt(100) este paso de reacción ocurre exclusivamente en la fase  $1 \times 1$  y se lleva a cabo a través de una especie intermediaria  $(N-NO)^*$ , la cual se forma por partículas de  $N_{(ads)}$  y  $NO_{(ads)}$  que ocupan un par de celdas que se encuentran como nn (ver los pasos 1.14 y 1.15 del MR3 del capítulo 1). En esta parte del estudio, no se toma en

cuenta el paso clásico de reacción  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$  en la formación de  $N_{2(gas)}$  (paso de reacción 1.17 del MR3).

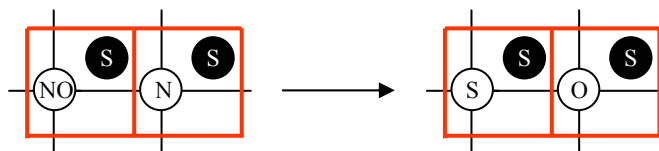


Figura 4.2. Una manera posible para que se forme el complejo activado  $(N-NO)^*$  y se produzca  $N_{2(gas)}$  y permanezca un  $O_{(ads)}$  sobre la superficie.

Así que, una vez formado el complejo intermediario  $(N-NO)^*$  de inmediato se produce  $N_2$  y desorbe hacia la fase gas dejando un átomo  $O_{(ads)}$  sobre la superficie en la fase  $1 \times 1$ . La figura 4.2 muestra un ejemplo de este paso de reacción. La constante de la velocidad de reacción es determinada con la ecuación (2.3) con un factor de frecuencia y una energía de activación apropiados; como no existe evidencias de estos valores para la formación del intermediario  $(N-NO)^*$  en la superficie de Pt(100) la estimación de la velocidad se hace con los valores proporcionados por el paso clásico de recombinación  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$  [2].

#### 4.1.5 Transformación de la superficie: entrapamiento

Debido a que en esta parte del trabajo de tesis se considera la adsorción, desorción y difusión del NO únicamente en la fase  $1 \times 1$ , el  $NO_{(ads)}$  participa en la reestructuración de los átomos de la superficie de Pt(100) por medio de entrapamientos. Esto es de la siguiente manera: cuando una molécula de  $CO_{(ads)}$  se encuentra en el arreglo hex y tiene como nn una isla de  $CO_{(ads)}$ ,  $NO_{(ads)}$  o una mezcla de ambas  $(CO/NO)_{(ads)}$  en la fase  $1 \times 1$ , entonces dicha molécula es atrapada por la isla y su celda es reestructurada de la fase hex hacia la fase  $1 \times 1$ , así la isla crece sobre la fase  $1 \times 1$ . El crecimiento de islas causada por ambas moléculas en la fase  $1 \times 1$  está basado en las evidencias experimentales que establecen que los calores de adsorción del CO y del NO son casi los mismos [4]. La velocidad del proceso se determina directamente con un factor de frecuencia apropiado. En la figura 4.3 se muestra un ejemplo del mecanismo de entrapamiento.

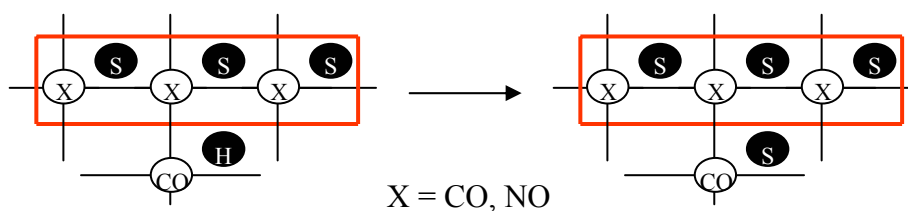


Figura 4.3. Una manera posible del proceso de entrapamiento para la transición de fase hex  $\rightarrow 1 \times 1$ . Tanto el  $CO_{(ads)}$  como el  $NO_{(ads)}$  en la fase  $1 \times 1$  pueden tomar parte para entrapar a una molécula de  $CO_{(ads)}$  en la fase hex.

Como fue mencionado en el capítulo 2 sección 2.1.6, por simplicidad el modelo HS presenta ciertas restricciones para la oxidación de CO. Para la reducción de NO se toman en cuenta esos mismos detalles pero se incorporan otros más:

- (i) La producción de  $N_2O_{(gas)}$  no se toma en cuenta, ya que ésta es muy baja comparada con la correspondiente producción de  $CO_{2(gas)}$  y  $N_{2(gas)}$  [7,12].
- (ii) No se considera ningún tipo de interacciones laterales entre las diferentes especies adsorbidas. Se sabe que las interacciones laterales  $NO_{(ads)}-NO_{(ads)}$  en la fase  $1 \times 1$  forman arreglos  $c(2 \times 4)-NO_{(ads)}$  [6].
- (iii) La difusión de los átomos de nitrógeno tampoco se toma en cuenta, en vista de que el  $N_{2(gas)}$  es producido a través del intermediario  $(N-NO)^*$  y se permite la desorción y difusión de  $NO_{(ads)}$ . De esta manera, las especies adsorbidas N y NO pueden encontrarse fácilmente para reaccionar. En contraste, cuando se utiliza el esquema de reacción clásico, en donde el  $N_{2(gas)}$  es producido sólo por la reacción entre dos átomos de  $N_{(ads)}$ , se requiere la difusión del  $N_{(ads)}$  [7,8].

El siguiente diagrama de flujo muestra en resumen la primera adaptación del modelo HS a la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100).

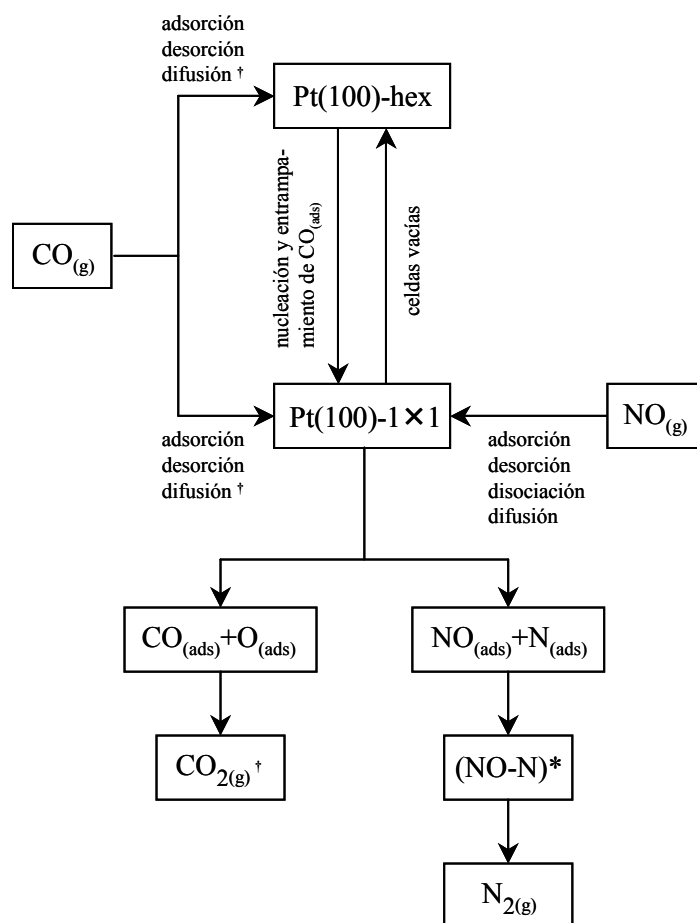


Figura 4.4. Diagrama de flujo para la reacción  $NO+CO$  en Pt(100). El símbolo † indica que tales procesos se llevan a cabo sobre la fase indicada y a través de las fronteras entre ellas.

## 4.2 Algoritmo de simulación

### 4.2.1 Adsorción

Una molécula de CO o de NO se elige de la fase gas, de acuerdo al correspondiente flujo y constante de velocidad dados por las ecuaciones (2.1) y (2.2). Después una celda es seleccionada inmediatamente al azar, si la celda está vacía la molécula se puede adsorber, en caso contrario el evento termina.

### 4.2.2 Desorción

De nuevo, una celda se escoge a la azar, si está ocupada por una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y el apropiado proceso ha sido elegido, entonces la partícula desorbe hacia la fase gas, en caso contrario el proceso finaliza.

### 4.2.3 Difusión

Una celda de la superficie se selecciona al azar, si ésta se encuentra ocupada por una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y tiene una celda vacía como nn y se ha escogido el proceso adecuado, entonces la molécula se mueve hacia la celda vacante.

### 4.2.4 Disociación de $\text{NO}_{(\text{ads})}$

El proceso de disociación empieza cuando se elige una celda al azar en la fase  $1 \times 1$  y está ocupada por un  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y tiene una celda vacía en la fase  $1 \times 1$  como nn y si se ha escogido el apropiado proceso, entonces la partícula de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se disocia en átomos adsorbidos de N y O.

### 4.2.5 Producción de $\text{N}_{2(\text{gas})}$

Otra vez, una celda se selecciona al azar, si ésta se encuentra ocupada por  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  (o  $\text{N}_{(\text{ads})}$ ) y si tiene una celda como nn ocupada por  $\text{N}_{(\text{ads})}$  (o  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ ) y si el paso adecuado de reacción ha sido elegido, entonces se activa la formación de la especie intermediaria (N-NO)\*; de inmediato este evento causa la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  y deja un átomo de  $\text{O}_{(\text{ads})}$ .

### 4.2.6 Producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$

Una celda se escoge al azar, si está ocupada por  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  (u  $\text{O}_{(\text{ads})}$ ) y si tiene una celda como nn ocupada por  $\text{O}_{(\text{ads})}$  (o  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ) y si el paso de reacción ha sido elegido apropiadamente, entonces se forma  $\text{CO}_2$  y de inmediato desorbe hacia la fase gas.

### 4.2.7 Transformación de la superficie

Una celda se selecciona al azar, si se encuentra ocupada por  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y pertenece a un cúmulo de cinco  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase hex y se elige el proceso de nucleación, entonces este núcleo puede reestructurarse hacia la fase  $1 \times 1$ . Por otra parte si la celda elegida tiene una isla como nn de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ,  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  o de ambas moléculas en el arreglo geométrico  $1 \times 1$  y se

elige el proceso de atrapamiento, entonces dicha celda puede transformarse hacia tal simetría.

Para la transición inversa, se escoge una celda al azar, si ésta se encuentra vacía en la fase  $1 \times 1$  y se ha elegido el proceso adecuado, entonces esa celda puede reconstruir hacia el arreglo hex.

### 4.3 Resultados y discusión

Las simulaciones de la reducción de NO por CO sobre Pt (100) se realizan a una temperatura constante de 485 K, debido a que los resultados experimentales indican que en el intervalo de 470 K a 490 K se producen diferentes tipos de oscilaciones ocasionadas por las STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  [9]. Estas simulaciones se hicieron con la misma metodología utilizada en la oxidación de CO sobre Pt(100). La tabla 4.1 muestra los valores de los parámetros experimentales y simulados que se usan para calcular las constantes de velocidad para cada proceso.

proceso	$p^{exp}$ (Pa)	$p^{sim}$ (Pa)	$S_0^{exp}$	$S_0^{sim}$	referencias
adsorción CO	$4.0 \times 10^{-4}$	$1-4 \times 10^{-4}$	$\approx 0.8$	0.8	[4,9,10]
adsorción NO	$4.0 \times 10^{-4}$	$1-4 \times 10^{-4}$	$\approx 0.8$	0.8	[4,9]
	$\nu^{exp}$ (s <sup>-1</sup> )	$\nu^{sim}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a^{exp}$ (kJ/mol)	$E_a^{sim}$ (kJ/mol)	
desorción CO	$4 \times 10^{12}-1 \times 10^{15}$	$3 \times 10^{13}-1 \times 10^{15}$	115-157	148-157	[1-3]
desorción NO	$1.7 \times 10^{14}-10^{15}$	$3 \times 10^{13}-1 \times 10^{15}$	142-155	147-155	[1-3]
disociación NO	$1 \times 10^{15}-2 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{15}$	117-134	123.5-132.5	[1-3]
producción N <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	84.6	84.5-88.4	[2]
producción CO <sub>2</sub>	$2 \times 10^8-10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	50-100	83.5	[1-3]
$1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$	$2.5 \times 10^{10}-5 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{10}$	103-107	109.8	[1,2,11,12]
nucleación CO	---	0.005-0.09	$\approx 0$	0	[10,11,13-15]
entrap. CO/NO	---	0.005-0.09	$\approx 0$	0	[10,11,15]
difusión CO	---	0-50	---	---	[15]
difusión NO	---	0-50	---	---	Este trabajo

Tabla 4.1. Valores de los parámetros utilizados en las simulaciones y la comparación de ellos con los valores observados experimentalmente.

Una gran cantidad de cálculos se han hecho para entender el efecto de cada uno de los procesos involucrados en el comportamiento del sistema. Aquí se presentan los resultados más importantes. Como ya fue mencionado se hizo la siguiente restricción: debido a que el NO únicamente disocia en la fase  $1 \times 1$  [1,2], se considera que éste sólo adsorbe, desorbe y difunde también en dicha fase, mientras que en el sistema real estos procesos se han observado en ambas fases [1-4].

Al incorporar un mecanismo alternativo de reacción para describir la reducción de NO por CO, en el cual la producción de N<sub>2(gas)</sub> es posible únicamente a través de la formación de un intermediario (N-NO)\* e involucrando todos los procesos de la tabla 4.1, es posible observar diferentes comportamientos oscilatorios en la reacción. El efecto de los diferentes procesos en la aparición de oscilaciones se discuten a continuación.



### 4.3.1 Efecto de las presiones parciales

Los primeros resultados obtenidos se han estudiado a partir de las presiones parciales de las especies NO y CO en la fase gas, las cuales tienen los siguientes efectos sobre el sistema: se ha observado la formación de oscilaciones cinéticas en el intervalo de la relación de presiones parciales de  $1.2 \leq p_{\text{NO}}/p_{\text{CO}} \leq 4$ . Este hecho está de acuerdo a los experimentos, los cuales indican que los fenómenos oscilatorios ocurren alrededor de  $0.8 < p_{\text{NO}}/p_{\text{CO}} < 1.8$  y 478-490 K en un intervalo de relaciones de presiones parciales y de temperatura, respectivamente [9]. Tres diferentes tipos de comportamientos temporales se encuentran en la relación  $p_{\text{NO}}/p_{\text{CO}}$ :

- i) si la relación se encuentra en el intervalo  $1.2 \leq p_{\text{NO}}/p_{\text{CO}} \leq 1.5$ , se obtienen oscilaciones amortiguadas,
- ii) las mejores oscilaciones libres con periodos regulares se observan cuando la relación es de  $1.5 \leq p_{\text{NO}}/p_{\text{CO}} \leq 2$ , y
- iii) cuando la relación es de  $2 < p_{\text{NO}}/p_{\text{CO}} \leq 4$ , el resultado muestra oscilaciones irregulares. En cambio, cuando la relación de presiones parciales  $p_{\text{NO}}/p_{\text{CO}} < 1.2$  la superficie se envenena con  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ .

En vista de que los comportamientos oscilatorios libres aparecen en la relación  $1.5 \leq p_{\text{NO}}/p_{\text{CO}} \leq 2$ , se procede a examinar el efecto que tienen los otros procesos sobre el comportamiento de los patrones oscilatorios en tal intervalo de la relación de presiones parciales. Algunos procesos no son mencionados, ya que tienen poca influencia en los cambios de los fenómenos oscilantes. Las siguientes situaciones garantizan la aparición de las oscilaciones.

### 4.3.2 Efecto de la desorción de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ y de $\text{NO}_{(\text{ads})}$ y de la disociación de $\text{NO}_{(\text{ads})}$

Las oscilaciones libres con periodos regulares se forman cuando las constantes de velocidad de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  son bastante bajas, esto es  $5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $5.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente, y con una constante de velocidad para la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  de alrededor de  $5 \text{ s}^{-1}$ . La figura 4.5 muestra este tipo de oscilaciones, en donde: (a) indica el comportamiento de la velocidad de la producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y (b) el cubrimiento de cada una de las especies adsorbidas sobre la superficie.

Si los valores de las constantes de velocidad de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumentan, las oscilaciones libres empiezan a decaer proporcionalmente hacia comportamientos amortiguados; este patrón se observa cuando las constantes de velocidad son alrededor de 15 veces más grandes que su valor original, si tales valores llegan a incrementar más, las oscilaciones amortiguadas se ven con mayor claridad (figura 4.6). La aparición del fenómeno amortiguado puede ser entendido considerando que los procesos de desorción y de reacción de las moléculas compiten entre ellos: si las velocidades de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  son muy altas, entonces las partículas son eliminadas de la superficie más rápidamente que el consumo de ellas a través de las reacciones de producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ .

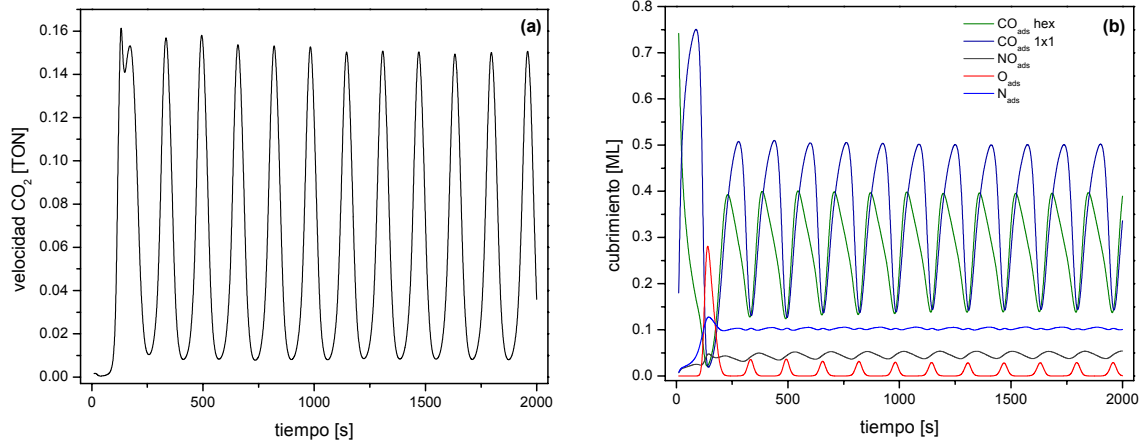


Figura 4.5. Oscilaciones regulares obtenidas de una red de  $1024 \times 1024$  celdas. Las constantes de velocidad de los principales procesos son:  $W_{\text{desCO}} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{desNO}} = 5.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{disNO}} \approx 5 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = W_{\text{difNO}} = 10 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.022 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.015 \text{ s}^{-1}$ .

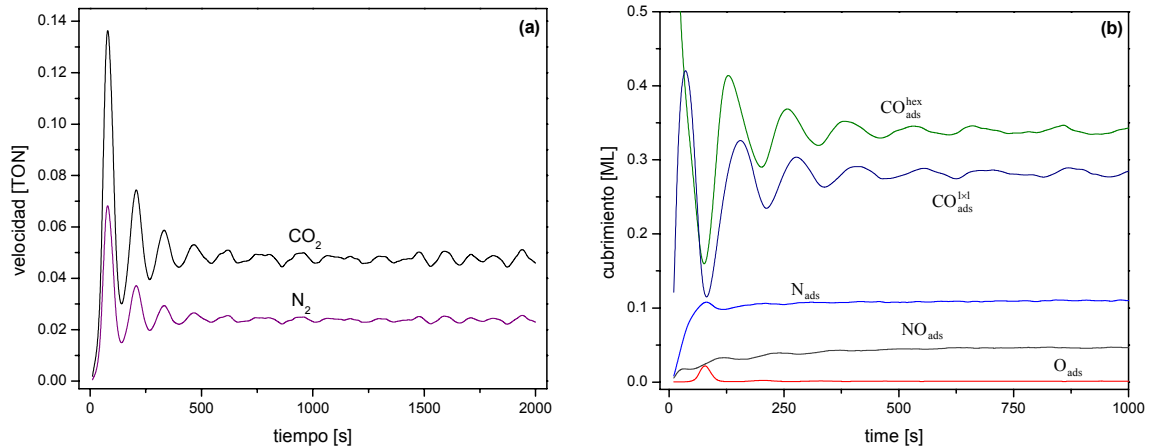


Figura 4.6. Oscilaciones amortiguadas obtenidas a partir de una red de  $512 \times 512$  celdas: (a) producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  para  $W_{\text{desCO}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  y  $W_{\text{desNO}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (las otras constantes de velocidad son las mismas de la figura 4.5), (b) cubrimientos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en fase hex y  $1 \times 1$ , también se indican los cubrimientos de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ ,  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ .

Por otra parte se obtienen oscilaciones moduladas si las velocidades de las constantes de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se mantienen fijos ( $5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $5.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente) y si la constante de disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  incrementa su valor 10 veces. Este nuevo comportamiento se muestra en la figura 4.7, en donde se observa que la producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  (a) así como los cubrimientos de las especies de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en ambas fases y el  $\text{N}_{(\text{ads})}$  presentan claramente oscilaciones moduladas (b). Una posible explicación a la aparición del comportamiento puede darse por el efecto de la competencia entre la velocidad de disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y la velocidad de la producción del  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . De hecho, variando la relación entre las dos velocidades, se encuentra que cuando la velocidad de

disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es más pequeña o igual a la velocidad de producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ , se obtienen oscilaciones regulares, pero, cuando la velocidad de la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es más grande que la velocidad de producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ , se observan oscilaciones moduladas.

Es importante mencionar que en todas las situaciones de los análisis anteriores la estequiometría entre el  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y el  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  siempre se mantiene, como se puede observar en la figura 4.6(a).

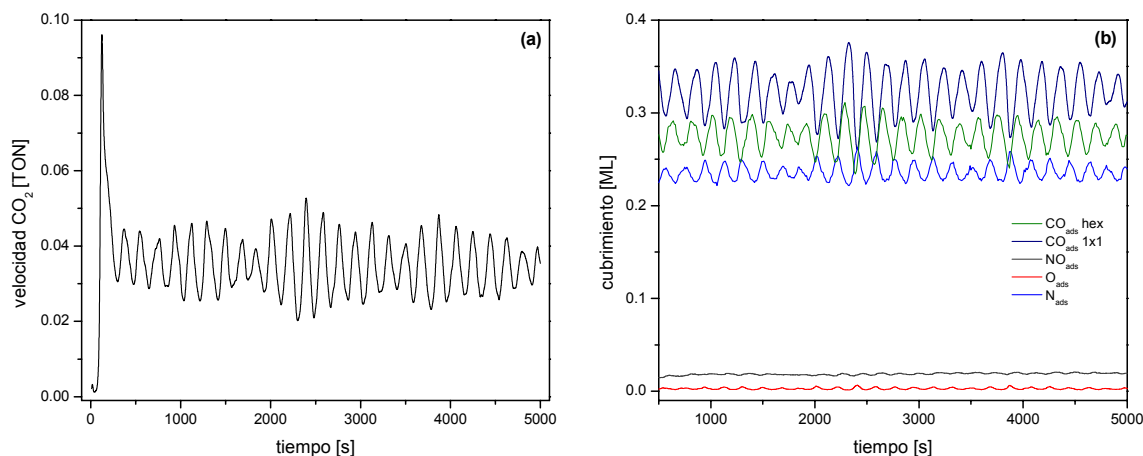


Figura 4.7. Oscilaciones moduladas obtenidas de una red de  $256 \times 256$  celdas: (a) producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  para  $W_{\text{disNO}} \approx 50 \text{ s}^{-1}$  (las otras constantes de velocidad son las indicadas en la figura 4.5), (b) cubrimientos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en fase hex y  $1 \times 1$ , también se indican los cubrimientos de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ ,  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ .

### 4.3.3 Efecto de la difusión

Las condiciones descritas son cruciales para observar la existencia o la inexistencia de los diferentes tipos de fenómenos oscilatorios, los cuales pueden ser afectados por otros procesos involucrados en el sistema. En primer lugar, se ha observado que la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es un factor muy importante en este análisis. Cuando la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se incluye, se producen oscilaciones. Si el valor de la constante de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  aumenta con respecto a un cierto valor, las amplitudes y los periodos de las oscilaciones llegan a ser más grandes, debido a que el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se mueve más rápido sobre la superficie y lo hace también a través de las condiciones de frontera entre las fases, como consecuencia de esta condición en la simulación, los núcleos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se forman lentamente, por lo tanto la transformación  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$  se retrasa.

Este comportamiento es igual al obtenido en las simulaciones realizadas en la reacción de oxidación de CO sobre Pt(100) descrito en el capítulo 3. Además de que también fue observado en simulaciones anteriores llevadas a cabo en la reacción de  $\text{NO} + \text{CO}$  por Zhdanov [7] así como en la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  por Gelten *et al.* [15], ambas sobre la superficie de Pt(100). La figura 4.8 muestra el fenómeno temporal para diferentes velocidades del proceso de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

Por otra parte, si no se lleva a cabo la difusión de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , esto no afecta cualitativamente los resultados, pero si este proceso es tomado en cuenta, entonces cuando la velocidad de la difusión de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es igual a la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , las amplitudes de las oscilaciones no cambian, pero los periodos de éstas son más cortos, sin

embargo, si la velocidad de difusión del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es más grande que la de la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , entonces las amplitudes de las oscilaciones son más pequeñas y los periodos siguen siendo cortos.

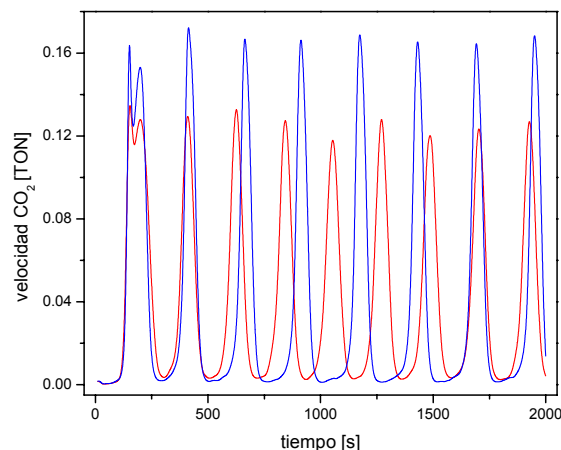


Figura 4.8. Oscilaciones libres obtenidas de una red de  $256 \times 256$  celdas. La línea roja corresponde a  $W_{\text{difCO}} = 10 \text{ s}^{-1}$  y la línea azul es para  $W_{\text{difCO}} = 50 \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.3.4 Mecanismo sincronizado

La aparición de oscilaciones libres en la reducción de NO por CO, se debe a la formación de un mecanismo sincronizado sobre la superficie de Pt(100), el cual se explica a continuación. La simulación empieza con una red vacía en la fase hex, sobre la cual sólo se adsorbe CO. A medida que el tiempo transcurre, pequeños núcleos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se forman y con una cierta probabilidad se transformarán hacia la fase  $1 \times 1$ , después la fase crece por mecanismos de entrampamiento de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ; tal proceso se conoce como *etapa de transformación*. Cuando una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  desorbe de la superficie en la fase  $1 \times 1$  o si difunde de la fase  $1 \times 1$  hacia la fase hex, deja una celda vacía, entonces una molécula de NO de la fase gaseosa puede adsorber sobre dicha celda, ya que la velocidad de adsorción del  $\text{NO}_{(\text{gas})}$  es más grande que la velocidad de adsorción del  $\text{CO}_{(\text{gas})}$ , por lo tanto esa celda es de preferencia ocupada por una molécula de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ . Si otra molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  desorbe de la misma fase o difunde hacia la fase hex y si esa celda vacía tiene un  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  como nn, entonces ese  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tiene la probabilidad de disociar en  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , si el proceso se lleva a cabo, el átomo de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  pueden reaccionar con  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , mientras que el átomo de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  puede reaccionar con  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  para formar el intermediario (N-NO)\*. Formadas las especies desorben hacia la fase gas en forma de moléculas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ . Adicionalmente, nuevas celdas vacías se crean sobre la superficie, permitiendo que más moléculas de  $\text{NO}_{(\text{gas})}$  se adsorban; esas moléculas podrán disociar o reaccionar de nuevo. Por lo tanto, una *etapa reactiva* se forma sobre la superficie en la fase  $1 \times 1$ . Las celdas vacías en la geometría  $1 \times 1$ , también tienen la probabilidad de experimentar la reconstrucción  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ , así pequeñas áreas de la superficie pueden regresar lentamente a la configuración hex; al proceso se conoce como *etapa de recuperación*. Debido a la restricción de que el  $\text{NO}_{(\text{gas})}$  no es capaz de adsorber sobre la fase hex, una vez más sólo se forman núcleos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y el ciclo de oscilación empieza de nuevo con la etapa de transformación. Este mecanismo

sincronizado es similar al propuesto por Gelten *et al.* [15] y al obtenido en el capítulo 3 del trabajo para la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  sobre  $\text{Pt}(100)$ .

La figura 4.9 muestra una serie de fotografías de la superficie como evidencia de la formación del mecanismo sincronizado: la etapa de transformación se observa a 250 s (a), debido a que el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase hex transformado la superficie hacia el arreglo  $1 \times 1$ ; (b) los frentes de reacción aparecen a 305 s; (c) empiezan a crecer y a colisionar entre ellos: etapa reactiva a 320 s; mientras que (d), (e) y (f) muestran la etapa de recuperación a 350, 370 y 420 s, respectivamente. La designación de los colores se encuentra indicada en la leyenda del pie de la figura.

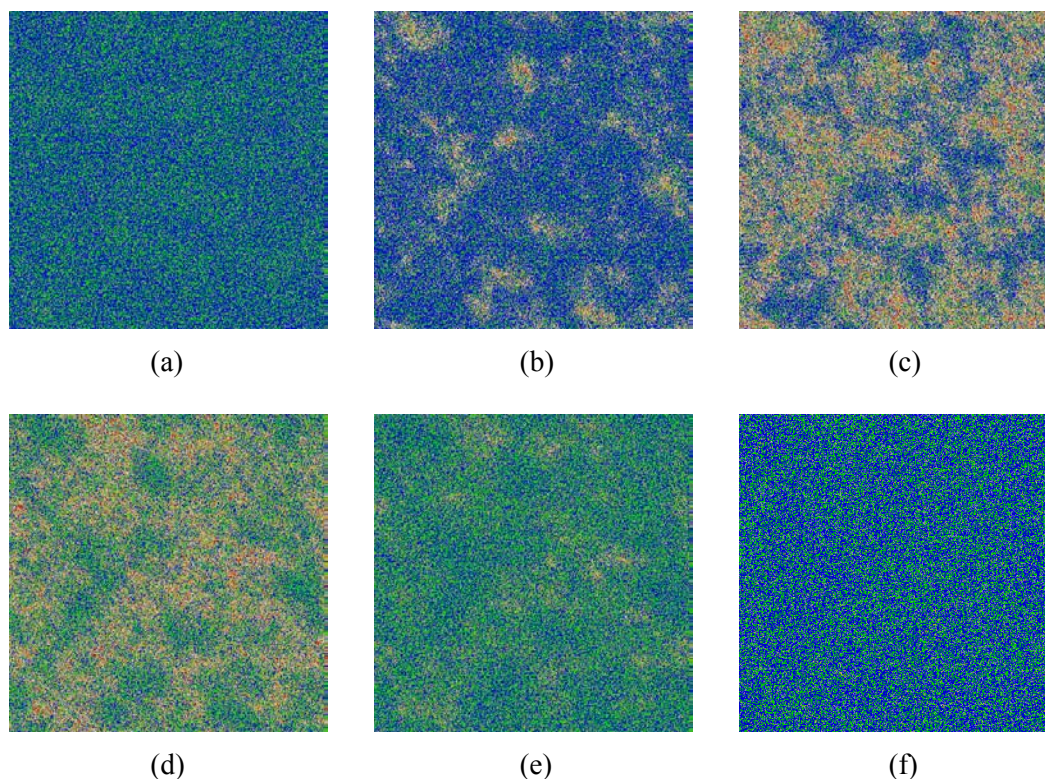


Figura 4.9. Serie de fotografías para una red de  $1024 \times 1024$  celdas que muestran la formación de un mecanismo sincronizado durante la aparición de oscilaciones libres. Las áreas de color verde corresponden a  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase hex y las de color azul indican  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ ; las áreas de color rojo son  $\text{O}_{(\text{ads})}$ ; las áreas de color amarillo y blancas son celdas vacías en los arreglos hex y  $1 \times 1$ , respectivamente.

#### 4.3.5 Influencia de las transformaciones de la superficie

Se ha observado que cuando la constante de la velocidad de la transformación  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  (ver el valor en la tabla 4.1) aumenta o disminuye por un factor de 4, las oscilaciones desaparecen. Esto se debe, a que cuando la constante de velocidad aumenta, sobre la superficie hay mucho  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y poco  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , y la cantidad de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  no es suficiente para consumir totalmente al  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . Pero si la constante de velocidad disminuye, ocurre el caso contrario, es decir, sobre la superficie los átomos de oxígeno están en exceso y hay poco

$\text{CO}_{(\text{ads})}$ , así la fase  $1 \times 1$  no tiene la suficiente fuerza para regresar a la fase hex, con lo cual el mecanismo sincronizado se rompe.

Considerando las mismas constantes de velocidad para los procesos de nucleación y entrapamiento ( $0.015 \text{ s}^{-1}$ ) y si hay un incremento en ellas por un factor de 6, entonces se obtienen oscilaciones amortiguadas. Si las velocidades llegan a ser lo suficientemente grandes, las oscilaciones pueden llegar a terminarse; la reconstrucción hex  $\rightarrow 1 \times 1$  llega a ser muy rápida y no se observa la etapa de recuperación sobre la superficie. Por otra parte, si las constantes de velocidad disminuyen por un factor de 3, las oscilaciones desaparecen; debido a que la transformación hex  $\rightarrow 1 \times 1$  no es completa, sobre la fase hex hay pequeñas islas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  bloqueando la etapa de recuperación, la cual es causada por las celadas vacías de la fase  $1 \times 1$  que reconstruyen hacia la fase hex, rompiendo así con el mecanismo sincronizado.

#### 4.3.6 Efecto del tamaño de red

Finalmente, se estudia el efecto que produce el tamaño de red en los diferentes comportamientos oscilatorios así como en la formación de patrones espaciales. Cuando se trabaja con redes pequeñas de  $32 \times 32$  y  $64 \times 64$  celdas, las oscilaciones obtenidas son irregulares y no están bien definidas, pero al aumentar la red a  $128 \times 128$  o más celdas, se observan todo tipo de oscilaciones: libres con periodos regulares, libres con periodos irregulares, amortiguadas y moduladas. Los comportamientos espaciales más claros se observan cuando se trabaja con redes de  $256 \times 256$  o más celdas, en este caso únicamente se han obtenido patrones turbulentos (figura 4.9(c)), este tipo de patrón ha sido observado tanto experimental como teóricamente en la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$  sobre Pt (100) [7,9,16,17] y en la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  sobre la misma superficie [15].

### 4.4 Conclusiones

En el análisis se ha presentado un primer modelo en el cual un mecanismo alternativo de reacción fue incorporado para describir la conversión catalítica en la reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100). Este estudio toma en cuenta las evidencias de recientes resultados experimentales de la misma reacción en la superficie de Rh(111). En este caso, el paso de la recombinación del nitrógeno, el cual se había asumido como el responsable de la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ , se ha reemplazado por un nuevo paso en el mecanismo, en donde se considera la formación de una especie intermediaria ( $\text{N-NO}$ )\*, este complejo activado descompone en  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . Con el mecanismo alterno utilizado en las simulaciones se obtienen diferentes tipos de comportamientos oscilatorios: libres, irregulares, amortiguados y modulados. La aparición de cada fenómeno oscilatorio está ligado a las presiones parciales de los reactantes y a los valores de las constantes de velocidad de los diferentes procesos en el sistema; principalmente, adsorción y desorción de la moléculas de CO y de NO, disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .

Cuando ocurren oscilaciones libres tanto con periodos de tamaño regular como con periodos de tamaño irregular, el sistema se rige por un mecanismo sincronizado, mientras que tal comportamiento se rompe cuando aparecen oscilaciones irregulares, amortiguadas y moduladas. En las simulaciones, además, se ha observado que los diferentes tipos de

---

patrones oscilatorios obtenidos únicamente se encuentran asociados a la formación patrones de tipo turbulento.

## 4.5 Bibliografía

- [1] Th. Fink, J.-P.Dath, R. Imbihl, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **95**, 2109 (1991).
- [2] Th. Fink, J.-P.Dath, M. R. Bassett, R. Imbihl, G. Ertl. *Surf. Sci.* **245**, 96 (1991).
- [3] R. Imbihl, Th. Fink, K. Krischer. *J. Chem. Phys.* **96**, 6236 (1992).
- [4] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King. *J. Chem. Phys.* **104**, 3810 (1996).
- [5] O. Kortlüke, V. N. Kuzovkov, W. von Niessen. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2164 (1998).
- [6] K. Mase, Y. Murata. *Surf. Sci.* **277**, 97 (1992).
- [7] V. P. Zhdanov. *J. Chem. Phys.* **110**, 8748 (1999).
- [8] N. Hartmann, Y. Kevrekidis, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **112**, 6795 (2000).
- [9] G. Vesper, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **100**, 8483 (1994); **100**, 8492 (1994).
- [10] A. Hopkinson, J. M. Bradley, X. C. Guo, D. A. King. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1597 (1993).
- [11] Y. Y. Yeo, C. E. Wartnaby, D. A. King. *Science*. **268**, 1731 (1995).
- [12] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig. *J. Chem. Phys.* **83**, 1578 (1985).
- [13] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl. *Surf. Sci. Lett.* **121**, L553 (1982).
- [14] T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, P. R. Norton. *J. Chem. Phys.* **79**, 3529 (1983).
- [15] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* **108**, 5921 (1998).
- [16] G. Vesper, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **96**, 7155 (1992).
- [17] G. Vesper, F. Mertens, A. S. Mikhailov, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 935 (1993).





## Capítulo 5

*“La ciencia es como la tierra, sólo se puede poseer un poco de ella”.*

*Francois-Marie A. Voltaire (1694-1778)*

### Reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100): parte II

En el capítulo se describe la segunda adaptación que se realiza del modelo HS a la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100). Además, se plantean las modificaciones que se hacen en el algoritmo de simulación, la mayoría de ellas son iguales al algoritmo presentado en el capítulo 4. También, se proporcionan los resultados que se obtuvieron con dicha adaptación aplicando simulaciones del tipo de DMC.

#### 5.1 Modelo

En el estudio se realiza la segunda adaptación del modelo HS, en el cual se agregan algunos ingredientes más para que los procesos involucrados en el sistema estén más acordes a los datos experimentales, aunque cabe mencionar que no se trata de un modelo definitivo. Los procesos que no presentan cambios con respecto al capítulo 4 son:

1. Adsorción y desorción de CO en la fase hex y  $1 \times 1$ .
2. Producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ .
3. Transformación de la superficie de Pt(100): transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ .
4. Disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ .

A continuación se describen los procesos adicionales y las restricciones de la segunda adaptación que se hacen del modelo HS para el sistema NO+CO sobre Pt(100).

##### 5.1.1 Adsorción y desorción de NO

En contraste con el modelo propuesto en el capítulo 4 en donde el NO sólo adsorbe y desorbe en la fase  $1 \times 1$ , en el presente análisis se considera que los procesos de adsorción y de desorción de NO se llevan a cabo tanto en la fase hex como en la simetría  $1 \times 1$ , esto de acuerdo a los experimentos en donde el NO adsorbe y desorbe en ambas fases [1-4]. El flujo de las moléculas de  $\text{NO}_{(\text{gas})}$  para la adsorción se calcula con las ecuaciones (2.1) y (2.2) y la velocidad de desorción del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se evalúa con la ecuación (2.3).

##### 5.1.2 Difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ y de $\text{NO}_{(\text{ads})}$

En el modelo se considera que ambas moléculas  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  difundan tanto en la fase hex como en la  $1 \times 1$ , pero no a través de las fronteras entre las fases. Por tanto el

proceso de difusión ha cambiado para las dos moléculas, debido a que en el modelo del capítulo 4 el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  difundía sobre ambas fases y a través de las condiciones de frontera y el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  únicamente lo hacía en la fase  $1 \times 1$ .

### 5.1.3 Producción de $\text{N}_{2(\text{gas})}$

Como el NO puede adsorber sobre la fase hex, la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  toma lugar en la fase  $1 \times 1$ , pero también lo puede hacer a través de las fronteras, esto es, si un NO se encuentra adsorbido en la fase hex y tiene como nn a un átomo de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ , estas partículas pueden activar una especie intermediaria  $(\text{N-NO})^*$  para formar  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ ; el oxígeno permanecerá adsorbido sobre la fase  $1 \times 1$ . Aquí, como en el capítulo 4, la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ , se lleva a cabo únicamente por la formación del complejo intermediario  $(\text{N-NO})^*$ .

### 5.1.4 Transformación de la superficie: nucleación y entrapamiento

En el capítulo 2, sección 2.1 (2.1.5), fue mencionado que la superficie de Pt(100) experimenta transiciones de fase hex  $\rightarrow 1 \times 1$  por nucleaciones de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , tal hecho fue tomado en cuenta en el capítulo 4, pero en esta segunda modificación del modelo también la transformación de fase puede producirse por efectos de nucleación y entrapamientos de moléculas de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ . Al igual que con el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , la superficie experimenta dicha reestructuración por los diferentes calores de adsorción que tiene el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  en ambas fases, el cual es mayor en la fase  $1 \times 1$  que en el arreglo hex ( $\approx 20 \text{ kJ/mol}$ ) [4]. Mase y Murata [5] reportaron que la transición hex  $\rightarrow 1 \times 1$  se lleva a cabo por nucleaciones y por crecimientos de islas en la fase  $1 \times 1$  cuando se trata de moléculas de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ . La similitud entre los procesos por los cuales sucede la transición de fase tanto para  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como para  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se deben a que los calores de adsorción de ambas moléculas son casi iguales [4].

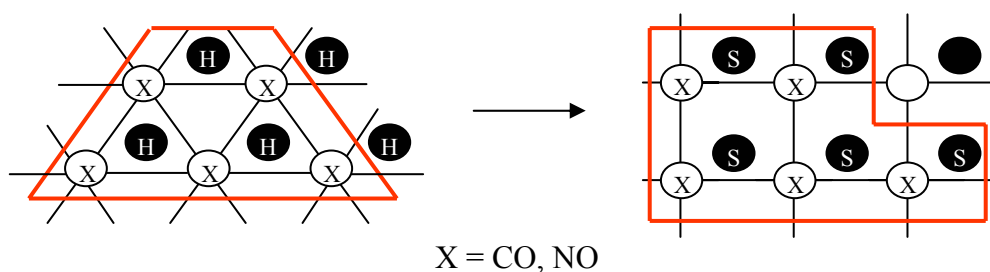


Figura 5.1. Una manera posible del proceso de nucleación para la transición de fase hex  $\rightarrow 1 \times 1$  en donde además del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  también puede tomar parte el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ .

Debido a que los comportamientos entre las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  son muy similares con respecto a la STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  [1,2], en el modelo se asume que el proceso de nucleación se lleva a cabo cuando se forma un cúmulo de 5 moléculas adsorbidas sobre la superficie; pueden ser de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ,  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  o una mezcla de ambas. Mientras que el crecimiento de islas en la fase  $1 \times 1$  ocurre por el entrapamiento de moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ . El cálculo de las velocidades de los mecanismos de nucleación y de entrapamiento se realiza con un factor de frecuencia apropiado y no dependen de la

temperatura. La figura 5.1 muestra un ejemplo del proceso de nucleación por una o por ambas moléculas. La figura 5.2 indica como es el proceso de entrapamiento para cualquier molécula.

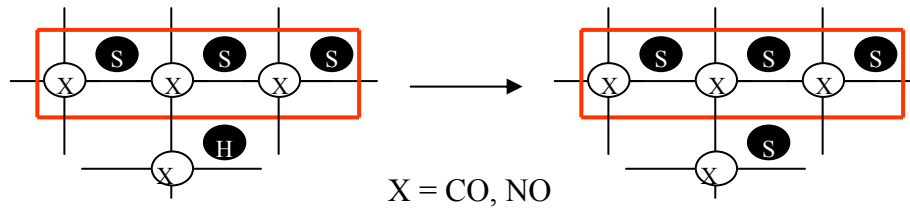


Figura 5.2. Una forma posible del proceso de entrapamiento para la transición de fase hex  $\rightarrow$   $1 \times 1$  en donde además del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  también puede tomar parte el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ .

A continuación se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la segunda adaptación del modelo HS en la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$  sobre  $\text{Pt}(100)$ .

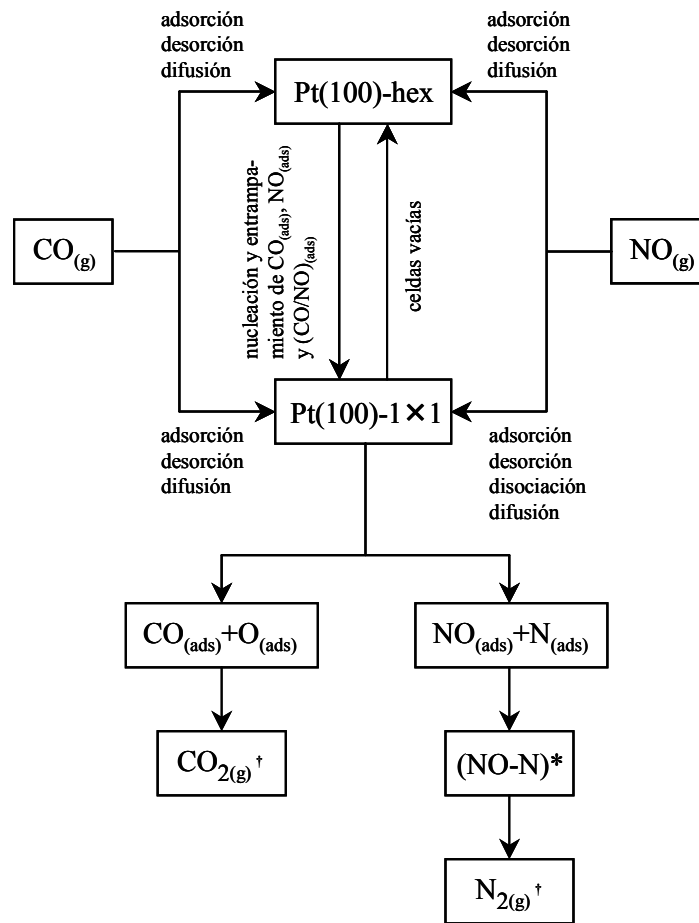


Figura 5.3. Diagrama de flujo para la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$  en  $\text{Pt}(100)$ . Los procesos marcados con el símbolo  $\dagger$  se llevan a cabo sobre la fase indicada y a través de las fronteras entre ellas.

## 5.2 Algoritmo de simulación

El algoritmo de simulación para esta parte del trabajo presenta las siguientes similitudes con el algoritmo descrito en el capítulo 4, las cuales son:

1. Adsorción.
2. Desorción.
3. Difusión.
4. Disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ .
5. Producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ .
6. Producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ .
7. Transformación de la superficie: transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ .

Como se observa, los procesos que tienen que ser modificados son el de nucleación y entrapamiento en la transición de fase  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ , el cual queda como sigue:

### 5.2.1 Transformación de la superficie: nucleación y entrapamiento

Una celda se selecciona al azar, si se encuentra ocupada por un  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o por un  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y pertenece a un cúmulo de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ,  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  o de ambas especies en la fase hex y se elige el proceso apropiado de nucleación, entonces el núcleo puede reestructurarse hacia la fase  $1 \times 1$ . Pero si dicha celda en la fase hex tiene una isla como nn de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ,  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  o de ambas moléculas en la simetría  $1 \times 1$  y si se elige el proceso de entrapamiento, entonces la celda puede transformarse hacia esa fase.

## 5.3 Resultados y discusión

En las simulaciones realizadas en el estudio, tanto las presiones parciales de los reactantes en la fase gas como la temperatura del sistema se mantienen constantes. Experimentalmente, la reducción de NO por CO sobre el monocristal de Pt(100) presenta la formación de oscilaciones libres y amortiguadas en la región de 478 – 490 K y presiones parciales de  $\text{NO}_{(\text{gas})}$  y  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  de  $\sim 10^{-4}$  Pa [6]. La temperatura seleccionada en el presente análisis es de 485 K y las presiones parciales del  $\text{NO}_{(\text{gas})}$  y  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  son de  $4 \times 10^{-4}$  y  $3.87 \times 10^{-4}$  Pa, respectivamente.

Los principales resultados de las simulaciones de la reacción NO+CO se presentan a continuación, después una discusión concerniente a los efectos de cada uno de los procesos en la aparición de los diferentes comportamiento del sistema serán explicados. Por simplicidad, algunos de los parámetros del sistema no se mencionan a través de la discusión, ya que tienen poca influencia en el desarrollo de la formación de los diferentes patrones tanto temporales como espaciales. La tabla 5.1 muestra los valores de los parámetros que han sido empleados en las simulaciones para obtener las velocidades de cada paso de la reacción, también se encuentran indicados los valores experimentales de esos parámetros. En vista de que no hay datos disponibles que tomen en cuenta el decaimiento del complejo intermediario (N-NO)\* en  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  para calcular el valor

correspondiente de la constante de velocidad, en vez de ello se ha empleado, para dicha asignación, los valores experimentales de la recombinación clásica  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$ .

proceso	$p^{exp}$ (Pa)	$p^{sim}$ (Pa)	$S_0^{exp}$	$S_0^{sim}$	referencias
adsorción CO	$4 \times 10^{-4}$	$\approx 3.9 \times 10^{-4}$	$\approx 0.8$	0.8	[4,6,7]
adsorción NO	$4 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$\approx 0.8$	0.8	[4,6]
	$v^{exp}$ (s <sup>-1</sup> )	$v^{sim}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a^{exp}$ (kJ/mol)	$E_a^{sim}$ (kJ/mol)	
desorción CO	$4 \times 10^{12}$ - $1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{11}$ - $1 \times 10^{13}$	115-157	151-160.5	[1-3]
desorción NO	$1.7 \times 10^{14}$ - $10^{15}$	$1 \times 10^{11}$ - $1 \times 10^{13}$	142-155	151-160.5	[1-3]
disociación NO	$1 \times 10^{15}$ - $2 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{15}$	117-134	125-139	[1-3]
producción N <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	84.6	90	[2]
producción CO <sub>2</sub>	$2 \times 10^8$ - $10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	50-100	83.5	[1-3]
1×1 → hex	$2.5 \times 10^{10}$ - $5 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{10}$ - $1 \times 10^{11}$	103-107	102-106.5	[1,2,8,9]
nucleac. CO/NO	---	0.005-0.05	$\approx 0$	0	[7,8,10-12]
entramp. CO/NO	---	0.005-0.05	$\approx 0$	0	[7,8,12]
difusión CO	---	0-100	---	---	[12]
difusión NO	---	0-100	---	---	Este trabajo

Tabla 5.1. Valores de los parámetros utilizados en las simulaciones y la comparación de ellos con los valores observados en los experimentos.

### 5.3.1 Mecanismo sincronizado

De acuerdo a los experimentos la reacción NO+CO en Pt(100) presenta oscilaciones libres a temperaturas elevadas ( $T > 478$  K). Bajo tales circunstancias la formación de las oscilaciones se deben a la STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$ , la aparición de los patrones temporales ha sido explicada a través de los cambios de presión que experimentan los reactantes en la fase gas [6,13]. A bajas temperaturas los comportamientos oscilatorios pueden ser observados en una escala local sobre un substrato homogéneo  $1 \times 1$  sin involucrar la reconstrucción de fases hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$ , en este caso no existe la formación de un mecanismo sincronizado, por tanto no aparecen oscilaciones libres en el sistema. Así que la STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$  es esencial para la obtención de un mecanismo sincronizado sobre la superficie [6]. En el análisis, correspondiente a la región de altas temperaturas, la aparición de oscilaciones libres es posible por medio del desarrollo de un mecanismo sincronizado activado por la STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$ . Además, tales oscilaciones son acompañadas por la formación de estructuras celulares. El mecanismo sincronizado puede ser explicado de la siguiente manera.

La simulación de la reacción de NO+CO en la superficie de Pt(100) empieza en la fase hex limpia, sobre la cual sólo es posible observar la adsorción de moléculas de CO<sub>(gas)</sub> y de NO<sub>(gas)</sub>. A un cierto cubrimiento de la superficie, pequeños núcleos de CO<sub>(ads)</sub>, de NO<sub>(ads)</sub> o una mezcla de ambas partículas puede formarse y de acuerdo a una cierta probabilidad los cúmulos pueden entonces transformar pequeñas regiones de la superficie de la fase hex hacia el arreglo  $1 \times 1$ , por consiguiente, formando islas de  $1 \times 1$ -CO<sub>(ads)</sub>,  $1 \times 1$ -NO<sub>(ads)</sub> y  $1 \times 1$ -(CO/NO)<sub>(ads)</sub>. Después, las islas pueden crecer por procesos de entrampamiento; a esta parte de la evolución del sistema se le conoce como *etapa de transformación*. El crecimiento de las islas es un proceso estable, ya que la reacción es localmente inhibida por un alto cubrimiento de los adsorbatos, lo que dificulta la disociación del NO<sub>(ads)</sub>. Sin

embargo, cuando una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  desorbe del arreglo  $1 \times 1$  hacia la fase gas, se crea una celda vacía y si ésta tiene a una molécula de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  como nn, entonces dicho  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tiene la posibilidad de disociar en  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . Si el paso de disociación se realiza, entonces el átomo de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  puede reaccionar con una partícula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , mientras que el átomo de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  puede formar una especie intermediaria  $(\text{N-NO})^*$  con una molécula de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ . Las especies formadas sobre la superficie desorben de inmediato hacia la fase gas como  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ . Así, nuevas celdas vacías aparecen sobre la fase  $1 \times 1$ , permitiendo que más moléculas de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  puedan disociar, en consecuencia más átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  continúan reaccionando. Como un resultado de estos eventos, una *etapa reactiva* se desarrolla en la geometría  $1 \times 1$ . Debido a que las celdas vacías en la fase  $1 \times 1$  tienen una probabilidad finita de experimentar la reconstrucción  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ , entonces pequeños fragmentos de la superficie poco a poco regresan a la configuración hex y la etapa reactiva se extingue gradualmente, dicho proceso es conocido como *etapa de recuperación*. Así, núcleos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y de  $(\text{CO/NO})_{(\text{ads})}$  se formarán una vez más y el ciclo oscilatorio empezará de nuevo con la etapa de transformación. Como puede observarse este mecanismo sincronizado es similar al explicado en el capítulo 4.

El escenario anterior es representado en las figuras 5.4 y 5.5. En la figura 5.4 pueden observarse oscilaciones libres obtenidas de una simulación para una red de  $1024 \times 1024$  celdas. En la figura 5.4(a), es posible visualizar la velocidad de producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  en unidades de TON. La figura 5.4(b) muestra los cubrimientos de cada especie adsorbida medidas en unidades de ML, aquí puede observarse que cuando el cubrimiento de las moléculas adsorbidas de CO y de NO en la fase hex disminuyen, el cubrimiento de éstas partículas aumenta en la fase  $1 \times 1$ , esto es esperado debido a la transición de fase hex  $\rightarrow 1 \times 1$ , en el caso contrario, cuando disminuye el cubrimiento de ambas especies en la fase  $1 \times 1$  y aumenta en la fase hex, se debe a que algunas celdas que quedan desocupadas en el arreglo  $1 \times 1$  reconstruyen hacia la fase hex, sobre las cuales se adsorbe de nuevo CO y NO.

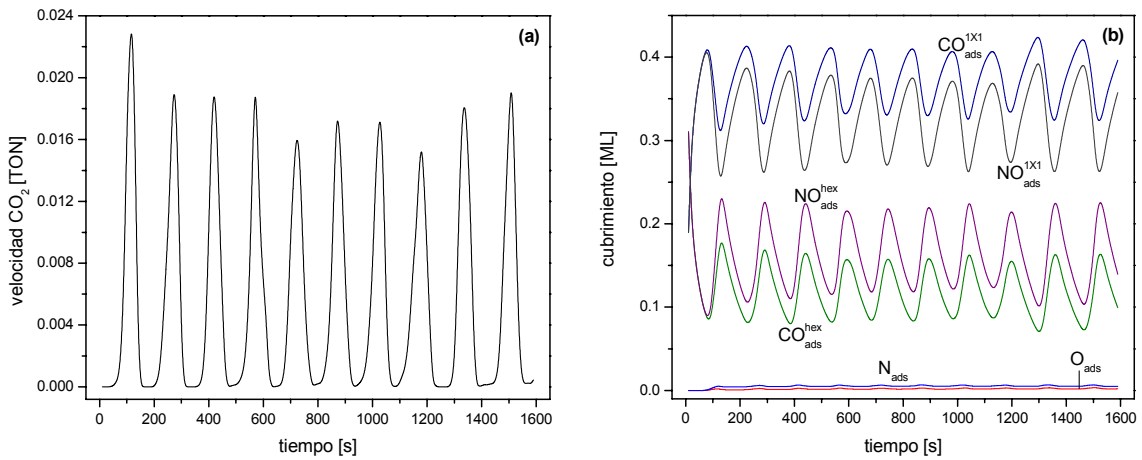


Figura 5.4. Oscilaciones libres: (a) velocidad de producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ ; (b) cubrimientos de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  sobre las fases hex y  $1 \times 1$ , también se indican los cubrimientos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . Las constantes de velocidad de los principales procesos son:  $W_{\text{desCO}} = W_{\text{desNO}} \approx 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = 100 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difNO}} = 0 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.5 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{disNO}} \approx 1 \text{ s}^{-1}$ .

La figura 5.5 muestra la formación de patrones tipo células o burbujas, como evidencia de la existencia de la aparición del mecanismo sincronizado en la superficie: la figura 5.5(a) representa la etapa de transformación a 190 s; la figura 5.5(b) muestra la creación de frentes de reacción (etapa reactiva) a 240 s; la figura 5.5(c) y 5.5(d) indican como esos frentes de reacción se propagan sobre la superficie y cuando han crecido lo suficiente en tamaño empiezan a colisionar entre ellos y consigo mismo a través de las ccp a 260 y 270 s, respectivamente; la figura 5.5(e) muestra como dichos frentes se extinguen a 280 s, y la figura 5.5(f) indica la extinción casi total de los frentes de reacción a 290 s, aquí puede observarse claramente que la etapa de recuperación casi es completa. Análogos frentes de reacción y su siguiente propagación fueron reportados por Tammaro y Evans para la misma reacción utilizando ecuaciones de reacción-difusión [14]. Experimentalmente este tipo de patrones celulares han sido observados para la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  en Pt(110) [15].

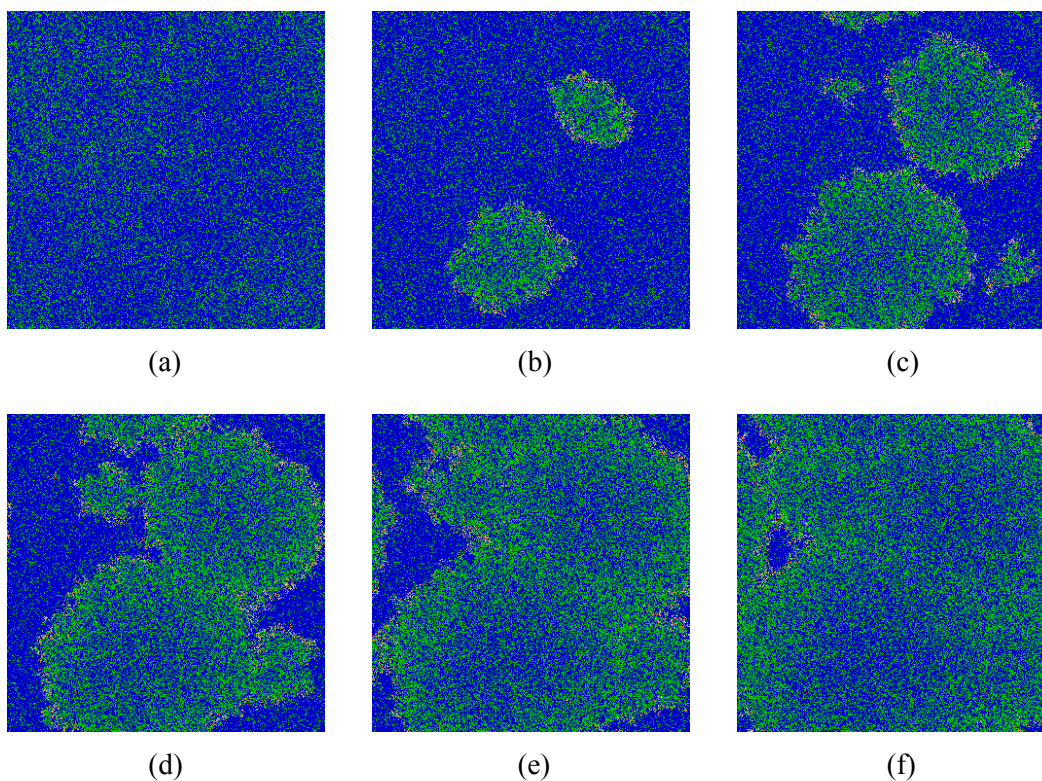


Figura 5.5. Serie de fotografías que muestran la formación de un mecanismo sincronizado durante la aparición de oscilaciones libres. La figura corresponde a las oscilaciones obtenidas en la figura 5.4. Las áreas de color verde y azul indican  $(\text{CO}/\text{NO})_{(\text{ads})}$  en la fase hex y  $1 \times 1$ , respectivamente; las áreas de color rojo son  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . Las áreas de color amarillo corresponden a celdas vacías en la fase hex. No se distinguen las áreas vacías de la fase  $1 \times 1$  y las zonas de cubrimiento del  $\text{N}_{(\text{ads})}$ .

### 5.3.2 Efecto de la difusión

Los procesos de difusión tanto del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  son muy importantes en el comportamiento del sistema. Cuando los procesos difusivos son incorporados o excluidos en el análisis, los siguientes fenómenos han sido observados:

- (a) Cuando la velocidad del proceso de difusión para el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  tiene un valor relativamente alto (por ejemplo  $50 \text{ s}^{-1}$ ) y el valor de la velocidad de difusión del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es nulo, se producen en el sistema oscilaciones libres. Esto puede ser explicado como sigue: en vista de que la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es un poco alta, induce a que dichas moléculas se muevan sobre ambas geometrías de la superficie (hex y  $1 \times 1$ ), por tanto, los núcleos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $(\text{CO}/\text{NO})_{(\text{ads})}$  se forman lentamente en el arreglo hex, así la transición de fase hex  $\rightarrow 1 \times 1$  también es lenta. De manera que, la mayoría de los núcleos estarán constituidos por  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y el proceso de entrampamiento se da en preferencia también por las moléculas de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ . En consecuencia, la desorción del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$  es más probable a ocurrir que la desorción del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  en la misma fase, generando algunas celdas vacías lo que ocasiona la posibilidad de que el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disocie en átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , empezando la propagación de frentes de reacción a través de la fase  $1 \times 1$ . Debido a la alta movilidad del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , la probabilidad de reacción entre  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  también es alta. En redes grandes ( $512 \times 512$  y  $1024 \times 1024$  celdas) se crean varios frentes de reacción, los cuales colisionan y se extinguen entre ellos (ver figura 5.5). Sin embargo, si la velocidad de la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  disminuye, entonces los periodos de las oscilaciones llegan a ser más grandes. Esto es esperado como consecuencia de que a una baja movilidad de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , la reacción entre las especies de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  se demora. Por otra parte, si la difusión del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  aumenta, los periodos de las oscilaciones son más pequeños debido a que también aumenta la probabilidad de reacción  $\text{CO}_{(\text{ads})} + \text{O}_{(\text{ads})}$ . Pero si tal velocidad de difusión continúa aumentando, las oscilaciones libres empiezan a decaer en comportamientos irregulares y amortiguados, ya que muchos frentes de reacción se forman sobre la superficie y colisionan entre ellos, pero los frentes no se extinguen en su totalidad; restos de los frentes de reacción iniciales aún permanecen en la superficie cuando nuevos frentes de reacción se generan sobre ella, la etapa de recuperación nunca se observa provocando que el mecanismo sincronizado no se forme.
- (b) Cuando las velocidades de difusión para ambas moléculas ( $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ ) tienen un valor apropiado, el comportamiento oscilatorio es como sigue: si la velocidad de la difusión del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumenta los periodos de las oscilaciones libres llegan a ser más pequeños. Por ejemplo, si la constante de velocidad de difusión para el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tienen el mismo valor ( $50 \text{ s}^{-1}$ ), los periodos de las oscilaciones son más cortos comparándolos con las velocidades de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  cuando tienen un valor de  $50$  y  $10 \text{ s}^{-1}$  o  $10$  y  $10 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. De acuerdo a los resultados, se cree que cuando el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  no se mueve sobre la superficie (caso (a)), las moléculas de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  actúan como una barrera que se interpone entre las especies adsorbidas de CO y de O; de tal manera que si la difusión del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se toma en cuenta y empieza a aumentar, las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  tienen una mayor oportunidad de encontrar a los átomos de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  y reaccionar más rápido. Ahora, si las velocidades de difusión para ambas moléculas son iguales a  $10 \text{ s}^{-1}$ , los periodos de las oscilaciones son más grandes, comparándolos con los periodos obtenidos cuando las velocidades de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tienen valores de  $50$  y  $10 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Estos resultados son consistentes con las observaciones experimentales debido a que los periodos de las oscilaciones disminuyen cuando hay un incremento en la temperatura [1], esto es porque en el sistema real, el proceso de difusión aumenta cuando hay un aumento en la



temperatura; en las simulaciones un aumento en los procesos de difusión garantiza una disminución en los periodos de las oscilaciones.

- (c) Ahora, cuando la velocidad de la difusión del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es más grande que la velocidad de difusión del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , las oscilaciones libres se transforman en oscilaciones irregulares y amortiguadas. El resultado es esperado en vista de que al moverse más rápido las moléculas de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  que las de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  sobre la superficie, cuando la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se lleva a cabo, las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  no tienen la suficiente velocidad para consumir a todo el  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , por tanto pequeñas cantidades de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  permanecen sobre la fase  $1 \times 1$ . Este hecho se encuentra mostrado en la figura 5.6, en la cual se pueden observar oscilaciones irregulares. La figura 5.6(b) muestra que la cantidad de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  es mayor con respecto a la figura 5.4(b).

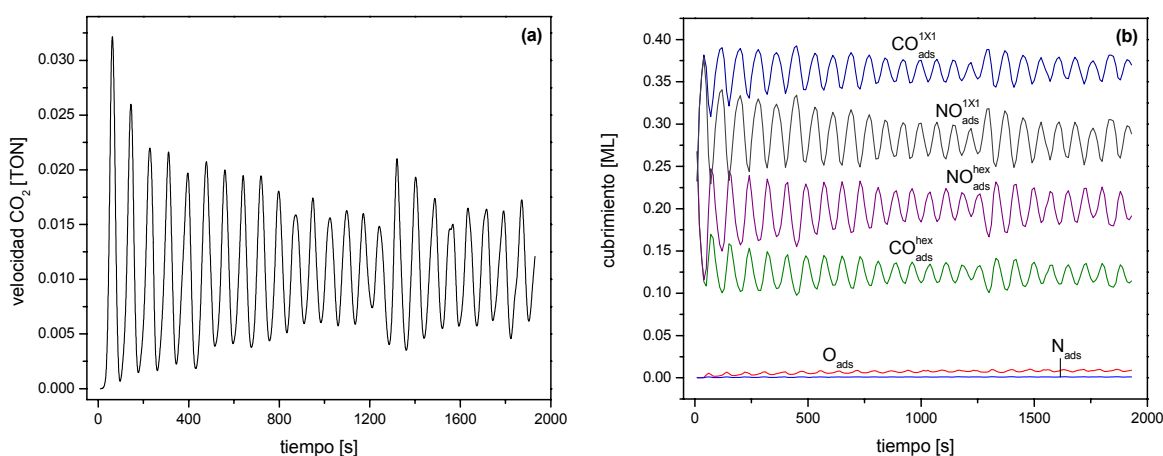


Figura 5.6. Oscilaciones irregulares: (a) velocidad de producción de  $\text{CO}_2$ (gas) para  $W_{\text{difCO}} = 10 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difNO}} = 50 \text{ s}^{-1}$  (b) cubrimientos de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  sobre las fases hex y  $1 \times 1$ , también se indican los cubrimientos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . Otras constantes de velocidad son:  $W_{\text{desCO}} = W_{\text{desNO}} \approx 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.022 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.5 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{disNO}} \approx 1 \text{ s}^{-1}$ . Tamaño de la red:  $1024 \times 1024$  celdas.

- (d) Cuando la velocidad de difusión del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  no se toma en cuenta en las simulaciones, no se observa ningún tipo de comportamiento oscilatorio, debido a que el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  no se mueve sobre la superficie, no es capaz de consumir al oxígeno adsorbido, por tanto la superficie se envenena lentamente por átomos de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ .

### 5.3.3 Efecto de la desorción

De acuerdo al mecanismo sincronizado explicado en la sección 5.3.1, se puede notar que los procesos de desorción tanto del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  son los procesos más importantes para la creación de frentes de reacción. Si los procesos de desorción son ignorados, los fenómenos oscilatorios nunca podrían ser producidos y la fase  $1 \times 1$  eventualmente llegaría a envenenarse por moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ . Por lo tanto, los pasos de desorción de cualquier molécula, ya sea de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , son los causantes de la formación de los fenómenos oscilatorios.

Como la presión parcial de los reactantes es casi la misma, las velocidades de adsorción son muy similares para ambos gases. Por esta razón, las velocidades de desorción tanto del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  son estimadas a ser casi iguales. Esto quiere decir, como las dos moléculas tienen la misma probabilidad para adsorber, también tendrán la misma probabilidad para desorber de la superficie.

Así, en las simulaciones, las oscilaciones libres se obtienen si las constantes de velocidad para los procesos de desorción de ambas moléculas son bastante bajas (ver valores en la figura 5.4). Pero si las constantes de velocidad del proceso de desorción para  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumentan, las oscilaciones libres empiezan a declinar en oscilaciones irregulares; si dichas velocidades aumentan aún más, entonces las oscilaciones irregulares se transforman en oscilaciones amortiguadas. Estos comportamientos pueden ser entendidos de la siguiente manera: al aumentar la velocidad de desorción de ambas partículas, provoca que se creen muchos frentes de reacción y la colisión entre ellos es casi inmediata, pero todavía los frentes de reacción originales no se han extinguido cuando nuevos frentes se generan sobre la superficie, de esta manera se rompe la homogeneidad superficial y no se observa la formación de la etapa de recuperación en la escala global, por tanto nunca se obtiene el mecanismo sincronizado. Además, considerando que los procesos de desorción compiten con los procesos de reacción, si las velocidades de desorción del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  son muy altas, entonces las dos especies son eliminadas de la superficie más rápido que a través de la formación de los productos  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ .

### 5.3.4 Efecto de la disociación de $\text{NO}_{(\text{ads})}$

Los patrones oscilatorios más regulares se obtienen cuando la constante de velocidad de la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tiene un valor bajo ( $\approx 1 \text{ s}^{-1}$ ). Si la velocidad aumenta por un factor aproximado de 5, los periodos de las oscilaciones son más pequeños; esto es esperado así debido a que aumenta la cantidad de átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  sobre la superficie, y si las moléculas adsorbidas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tienen una velocidad de difusión un poco alta ( $50 \text{ s}^{-1}$ ), esos átomos pueden reaccionar rápidamente para producir  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . Por otra parte, si las velocidades de difusión tanto del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disminuyen, por ejemplo a  $10 \text{ s}^{-1}$ , las oscilaciones libres decaen en comportamientos amortiguados, pues las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  se mueven con lentitud sobre la superficie y no pueden reaccionar en su totalidad con los átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , por lo tanto, ciertas cantidades de dichos átomos permanecen en la fase  $1 \times 1$ .

Por otra parte, si el valor de la constante de disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disminuye, el periodo de las oscilaciones aumenta, pues la cantidad de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  es muy pequeña para reaccionar con el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , respectivamente.

### 5.3.5 Efecto de las transformaciones de la superficie

Otros estudios que se hacen es conocer el efecto que tienen las transformaciones de la superficie en los diferentes fenómenos oscilatorios del sistema. Se encontraron las siguientes situaciones:

- a) En el estudio, el modelo empleado en las simulaciones es muy susceptible a la transición de fase  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ . Las oscilaciones libres pueden ser observadas si las

constantes de velocidad para los procesos de nucleación y entrapamiento tienen un valor de  $0.015 \text{ s}^{-1}$ . Si los valores aumentan, las oscilaciones libres decaen en oscilaciones amortiguadas. Esto puede entenderse debido a que la etapa de transformación es más rápida que la etapa de recuperación, esto es, una celda vacía que experimenta la transición  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  puede ser ocupada por cualquier molécula de CO o de NO, la cual rápidamente reconstruye hacia el arreglo cuadrado por medio de los procesos de nucleación y de entrapamiento, tales moléculas pueden desorber de dicha fase y si disocia un  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , un nuevo frente de reacción se forma, mientras que los frentes de reacción que ya se han creado no se han extinguido en su totalidad. Esto hace que el mecanismo de reacción no se forme completamente. Ahora, si las constantes de velocidad disminuyen, los periodos de las oscilaciones llegan a ser más grandes, debido a que la formación de los núcleos y el proceso de entrapamiento se crean lentamente sobre la superficie, por tanto la etapa de transformación  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$  se activa también con lentitud.

- b) Por otra parte, las oscilaciones libres se observan cuando la constante de velocidad de la transformación de  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  tiene un valor aproximado de  $0.5 \text{ s}^{-1}$ . Si la velocidad disminuye, los comportamientos oscilatorios libres declinan a favor de patrones amortiguados, debido a que el arreglo cuadrado no puede reconstruir hacia la fase hexagonal, es decir, la etapa de recuperación no tiene la suficiente fuerza para completarse, por tanto el mecanismo sincronizado una vez más queda incompleto. El comportamiento de este fenómeno puede ser observado en la figura 5.7. Además, si esta misma velocidad de transformación aumenta, los periodos de las oscilaciones libres son más pequeños y si tal velocidad continúa incrementándose aún más, aparecen en el sistema oscilaciones irregulares.

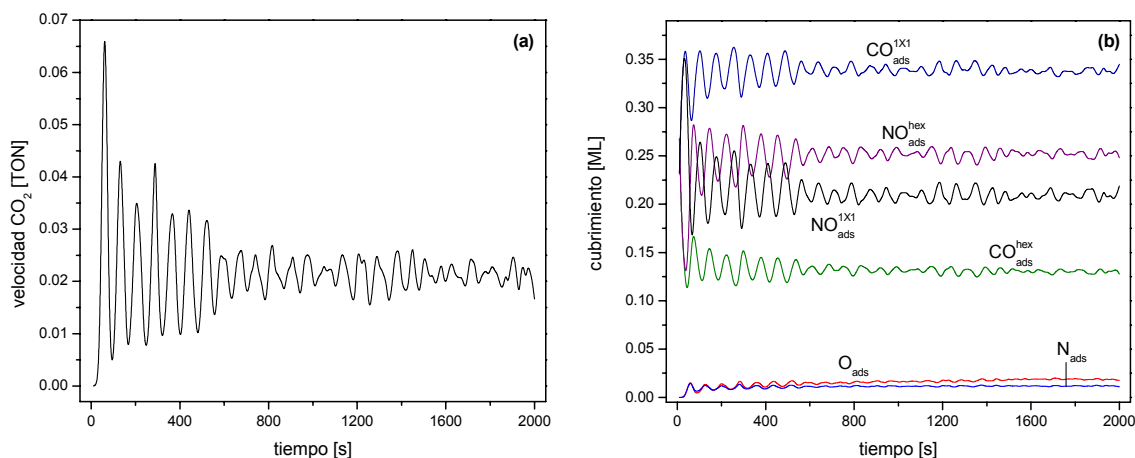


Figura 5.7. Oscilaciones amortiguadas: (a) producción de  $\text{CO}_2$ ; (b) cubrimientos de las diferentes especies adsorbidas. Constantes de velocidad:  $W_{\text{desCO}} = W_{\text{desNO}} \approx 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = 10 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difNO}} = 0 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.022 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.25 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{disNO}} \approx 5 \text{ s}^{-1}$ . Tamaño de la red:  $1024 \times 1024$  celdas.

### 5.3.6 Efecto del tamaño de red

Finalmente, en el análisis se encontró que cuando las oscilaciones libres declinan hacia comportamientos irregulares o amortiguados, entonces los patrones espaciales tipo células o burbujas decaen en estructuras turbulentas. Los comportamientos espacio temporales más claros se obtienen cuando las simulaciones se realizan en redes grandes, esto es redes iguales o mayores a  $512 \times 512$  celdas. Estos hechos se pueden observar en la figura 5.7, en la cual se presenta una serie de oscilaciones amortiguadas con sus respectivas constantes de velocidad de los procesos más importantes en el sistema. La figura 5.8 muestra como las estructuras celulares con el tiempo declinan en regímenes turbulentos, tal secuencia de fotografías corresponden al comportamiento observado en la figura 5.7.

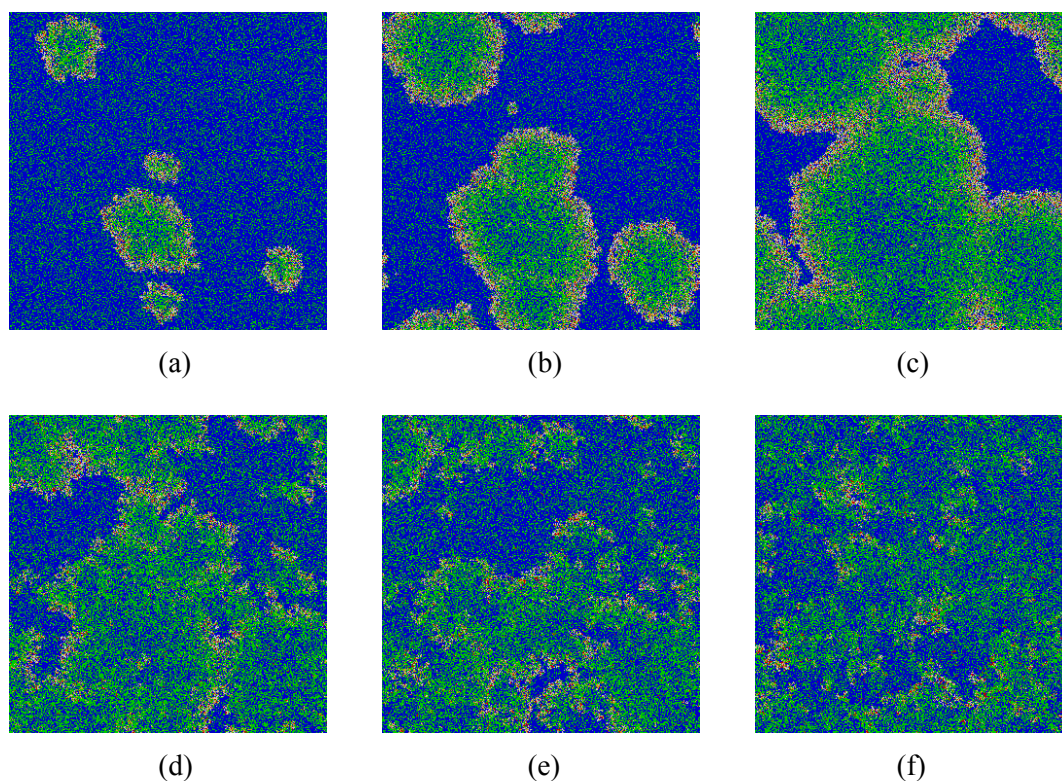


Figura 5.8. Formación de patrones espaciales en una red de  $1024 \times 1024$  celdas: (a) estructuras celulares a 40 s, (b) crecimiento de los patrones y colisión entre ellos a 50 s, (c) extinción de las estructuras tipo célula a 60 s, (d) aparición de estructuras turbulentas a 130 s, (e) y (f) las turbulencias permanecen a 200 y 740 s, respectivamente. Las áreas de color verde y azul indican  $(\text{CO/NO})_{(\text{ads})}$  en la fase hex y  $1 \times 1$ , respectivamente; las áreas de color rojo son  $\text{O}_{(\text{ads})}$ ; las zonas de color blanco son celdas vacías en las fase  $1 \times 1$  y las de color amarillo son celdas vacías en la fase hex.

Además, los fenómenos temporales no se observan bien en redes pequeñas ( $32 \times 32$  y  $64 \times 64$  celdas), mientras que en redes medianas ( $128 \times 128$  y  $256 \times 256$  celdas) las oscilaciones se obtienen con claridad, inclusive, en redes de  $256 \times 256$  celdas los patrones espaciales empiezan a observarse, aunque, dependiendo de las condiciones de reacción, es

decir, de los valores de las constantes de velocidad que se utilicen, patrones tipo célula pueden aparecer con bastante nitidez.

## 5.4 Conclusiones

En el presente capítulo se ha propuesto un segundo modelo para el estudio de la reacción NO+CO en la superficie de Pt(100) por simulaciones de DMC bajo la hipótesis que la producción de  $N_{2(gas)}$  se debe exclusivamente por la formación de una especie intermediaria (N-NO)\*, reemplazando el paso clásico de recombinación  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$ , como ha sido sugerido por los resultados experimentales de la reacción sobre la superficie de Rh(111). El principal resultado del análisis es que la obtención de oscilaciones libres siempre se encuentra asociada con la formación de patrones tipo burbuja, en contraste al comportamiento reportado cuando se utiliza el mecanismo clásico de reacción, en el que las oscilaciones van acompañadas por patrones turbulentos [16].

Se investigaron en detalle los principales procesos y el efecto de cada uno de ellos en la aparición de los diferentes comportamientos oscilatorios y espaciales en el sistema. Los procesos más importantes son: desorción y difusión de  $CO_{(ads)}$  y  $NO_{(ads)}$ , disociación de  $NO_{(ads)}$  y transformaciones de fase. En resumen, los resultados más relevantes se explican de la siguiente manera:

- (a) Las oscilaciones libres y los patrones celulares únicamente se pueden observar si se logra en el sistema la formación de un mecanismo sincronizado por la STP  $hex \rightleftharpoons 1 \times 1$ . Por otra parte, cuando se obtienen oscilaciones irregulares y amortiguadas, la sincronización se rompe y los comportamientos espaciales tipo célula declinan en estructuras turbulentas, los cuales permanecen indefinidamente durante la reacción.
- (b) La única manera de observar oscilaciones libres y patrones tipo célula en el sistema es cuando se incluye en el modelo que la difusión de las moléculas de  $CO_{(ads)}$  y de  $NO_{(ads)}$  no se lleve a cabo a través de las fronteras entre las dos fases
- (c) El mecanismo sincronizado más estable se alcanza cuando la velocidad de disociación del  $NO_{(ads)}$  es relativamente baja ( $\approx 1 \text{ s}^{-1}$ ) y las velocidades de difusión de  $CO_{(ads)}$  y  $NO_{(ads)}$  tienen un valor de  $50 \text{ s}^{-1}$ .
- (d) Se encontró que el proceso de difusión del  $CO_{(ads)}$  es más importante que el proceso de difusión del  $NO_{(ads)}$ , debido a que cuando el último proceso no es tomado en cuenta, en el sistema se observan todos los comportamientos tanto temporales como espaciales, pero, no ocurre lo mismo cuando el proceso de difusión del  $CO_{(ads)}$  es eliminado. Los valores intermedios en las velocidades de difusión de  $CO_{(ads)}$  y  $NO_{(ads)}$  ( $10$  y  $50 \text{ s}^{-1}$ ) son adecuados para obtener oscilaciones libres, pero un incremento en dichas velocidades produce periodos más cortos. Ahora, si la movilidad del  $CO_{(ads)}$  es muy alta o si la difusión del  $NO_{(ads)}$  es más alta que la del CO en el sistema se forman oscilaciones irregulares y amortiguadas.

- (e) Para obtener oscilaciones libres es necesario que las velocidades de desorción tanto del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  sean muy bajas. Las oscilaciones irregulares aparecen cuando dichas velocidades aumentan, pero si ellas siguen en incremento es posible observar en el sistema comportamientos amortiguados.

En el estudio no se han podido encontrar las condiciones apropiadas para obtener oscilaciones moduladas, como las que fueron descritas en el capítulo 4, en donde el NO estaba restringido a adsorber, desorber y difundir únicamente en la fase  $1 \times 1$ . Sin embargo, al incluir la adsorción, desorción y difusión de NO en la fase hex, es posible obtener patrones tipo burbuja, mientras que con las condiciones del capítulo 4 sólo se forman patrones espaciales turbulentos.

## 5.5 Bibliografía

- [1] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **95**, 2109 (1991).  
[2] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R. Bassett, R. Imbihl, G. Ertl. *Surf. Sci.* **245**, 96 (1991).  
[3] R. Imbihl, Th. Fink, K. Krischer. *J. Chem. Phys.* **96**, 6236 (1992).  
[4] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King. *J. Chem. Phys.* **104**, 3810 (1996).  
[5] K. Mase, Y. Murata. *Surf. Sci.* **277**, 97 (1992).  
[6] G. Veser, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **100**, 8483 (1994); **100**, 8492 (1994).  
[7] A. Hopkinson, J. M. Bradley, X. C. Guo, D. A. King. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1597 (1993).  
[8] Y. Y. Yeo, C. E. Wartnaby, D. A. King. *Science*. **268**, 1731 (1995).  
[9] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig. *J. Chem. Phys.* **83**, 1578 (1985).  
[10] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl. *Surf. Sci. Lett.* **121**, L553 (1982).  
[11] T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, P. R. Norton. *J. Chem. Phys.* **79**, 3529 (1983).  
[12] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* **108**, 5921 (1998).  
[13] G. Veser, F. Mertens, A. S. Mikhailov, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 935 (1993).  
[14] M. Tammaro, J. W. Evans. *J. Chem. Phys.* **108**, 7795 (1998).  
[15] K. C. Rose, D. Battogtokh, A. Mikhailov, R. Imbihl, W. Engel, A. M. Bradshaw. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3582 (1996).  
[16] V. P. Zhdanov. *J. Chem. Phys.* **110**, 8748 (1999).

## Capítulo 6

*“La ciencia es como el sexo: algunas veces tiene aplicaciones prácticas, pero no es por eso que la hacemos”.*

*Richard Feynman (1918-1988)*

### Reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100): parte III

En el capítulo se describe la tercera adaptación que se hace del modelo HS aplicado a la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100). A diferencia de los capítulos 4 y 5, aquí se toma en cuenta que la producción de  $N_{2(gas)}$  se lleva a cabo por la formación del complejo activado (N-NO)\* y por el paso de reacción  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$ . Además, la disociación del  $NO_{(ads)}$  es afectada por la presencia de especies adsorbidas y por celdas vacías como nn. Se presentan y se discuten los principales resultados obtenidos por medio de simulaciones de DMC.

#### 6.1 Modelo

En los capítulos 4 y 5 se describieron dos adaptaciones del modelo HS a la reacción de reducción de NO por CO en Pt(100), tales propuestas permitieron conocer los diferentes comportamientos temporales y espaciales que presenta el sistema en estudio. Pero esas adaptaciones en el modelo presentaron algunas restricciones con respecto al sistema real. En el trabajo actual se pretende plantear el modelo con los ingredientes faltantes del sistema. Los procesos que permanecen iguales en el modelo con respecto al capítulo anterior son los siguientes:

5. Adsorción y desorción de CO en fase hex y  $1 \times 1$ .
6. Adsorción y desorción de NO en fase hex y  $1 \times 1$ .
7. Producción de  $CO_{2(gas)}$ .
8. Transformación de la superficie de Pt(100): nucleación, entrampamiento y transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow hex$ .

A continuación se describen los procesos adicionales en el modelo HS para el sistema NO+CO sobre la superficie de Pt(100), los cuales toman en cuenta el mecanismo alternativo de reacción (MR3).

##### 6.1.1 Difusión de $CO_{(ads)}$ y de $NO_{(ads)}$

En esta adaptación del modelo se toma en cuenta que las moléculas  $CO_{(ads)}$  y de  $NO_{(ads)}$  difunden sobre ambas fases (hex y  $1 \times 1$ ) y a través de las fronteras entre ellas. A diferencia

del capítulo 5, en el que dichas partículas no difundían entre las fases. Las constantes de velocidad para ambas moléculas se calculan con un factor de frecuencia apropiado.

### 6.1.2 Disociación de NO<sub>(ads)</sub>

El proceso únicamente puede efectuarse sobre la fase 1×1 en la superficie de Pt(100), siempre y cuando exista la disponibilidad de una celda vacante a nn. De acuerdo a las observaciones experimentales llevadas a cabo en las superficies de Pt(100) y de Rh(111) y a las simulaciones realizadas en la superficie de Rh(111) para la reacción NO+CO [1-7], la disociación de NO<sub>(ads)</sub> es uno de los procesos más complejos e importantes en el sistema, el cual necesita ser estudiado en detalle (ver detalles en el capítulo 1). Las siguientes características pueden ser consideradas en el presente estudio:

- (i) la probabilidad de la disociación del NO<sub>(ads)</sub> es facilitada por la presencia de átomos de N<sub>(ads)</sub> que estén como nn, lo cual puede conducir a la formación de islas de N<sub>(ads)</sub>,
- (ii) la velocidad de la disociación de NO<sub>(ads)</sub> aumenta al incrementar el número de celdas vacías a nn, y
- (iii) el efecto de la probabilidad es bloqueada por la existencia de moléculas de CO<sub>(ads)</sub> y de NO<sub>(ads)</sub> que se encuentran como nn, formando islas de 1×1-(CO/NO)<sub>(ads)</sub>.

Por lo tanto, se propone la siguiente expresión para evaluar la velocidad de disociación de una molécula de NO<sub>(ads)</sub> localizada en una celda dada en la simetría 1×1:

$$W_{\text{disNO}} = \frac{W_{\text{disNOi}} \times (C_N \times n_N + C_V \times n_V - C_{\text{NO}} (n_{\text{NO}} + n_{\text{CO}}))}{4} \quad (6.1)$$

aquí  $W_{\text{disNOi}}$  es la velocidad de “disociación inicial” calculada como un proceso activado con la ecuación (2.3), con un factor de frecuencia apropiado y una energía de activación dada,  $n_N$  es el número de celdas ocupadas por N<sub>(ads)</sub> a nn,  $n_V$  es el número de celdas vacías a nn,  $n_{\text{NO}}$  y  $n_{\text{CO}}$  es el número de moléculas de CO<sub>(ads)</sub> y de NO<sub>(ads)</sub> como nn, respectivamente, y los coeficientes  $C$  son los correspondientes factores de peso.

### 6.1.3 Producción de N<sub>2(gas)</sub>

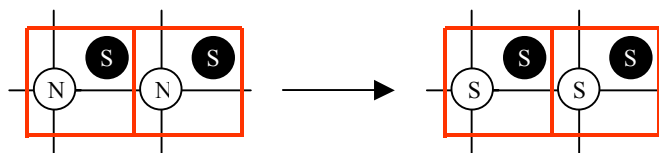


Figura 6.1. Una manera posible para que se forme N<sub>2(gas)</sub> a partir del paso clásico de reacción N<sub>(ads)</sub>+N<sub>(ads)</sub>.

Este paso de reacción puede llevarse a cabo de dos maneras: a) a través de una especie intermediaria (N-NO)\*, la cual se forma por un par de celdas a nn que están ocupadas por partículas de N<sub>(ads)</sub> y NO<sub>(ads)</sub> y representa el 70% de la producción total de N<sub>2(gas)</sub>, y b) por la recombinación de dos átomos de N<sub>(ads)</sub> que se encuentran como nn, cuyo valor es el 30% de



la producción total del  $N_{2(gas)}$ . El último paso se realiza únicamente en la fase  $1 \times 1$ , debido a que los átomos de  $N_{(ads)}$  sólo pueden existir en esa fase; la figura 6.1 muestra una manera de este paso de reacción. Mientras que el intermediario  $(N-NO)^*$ , además puede tomar lugar a través de las condiciones de frontera cuando una molécula de  $NO_{(ads)}$  se encuentra en la fase hex y un átomo de  $N_{(ads)}$  está sobre una celda de la fase  $1 \times 1$  y entre ellos son nn.

La figura 6.2 muestra el diagrama de flujo correspondiente a la tercera adaptación del modelo HS a la reacción  $NO+CO$  sobre la superficie  $Pt(100)$ .

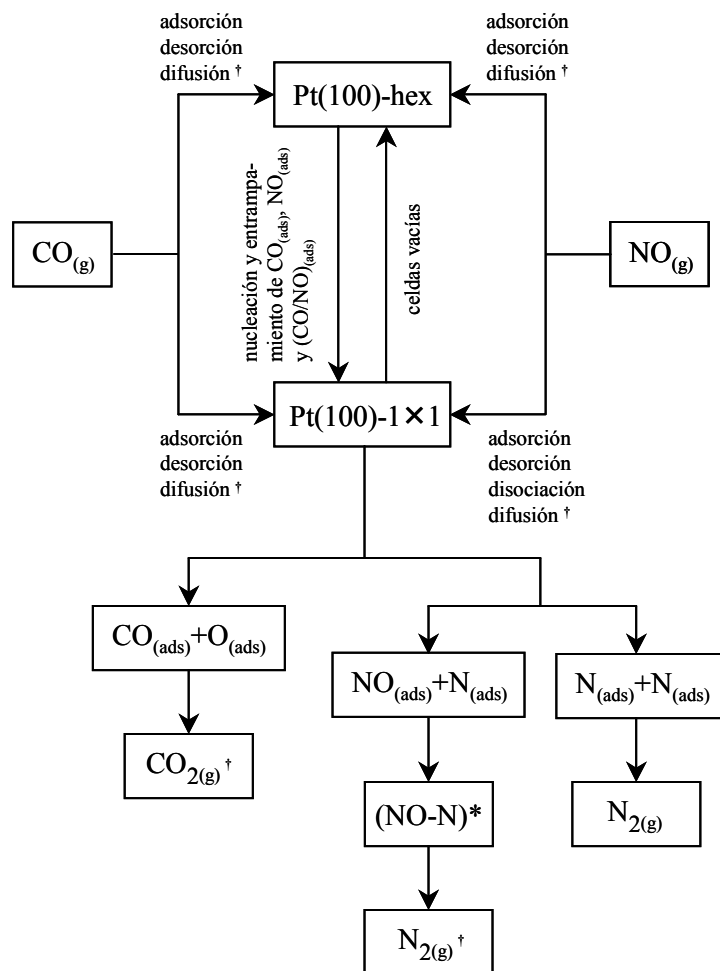


Figura 6.2. Diagrama de flujo para la reacción  $NO+CO$  en  $Pt(100)$ . Los procesos marcados con el símbolo  $\uparrow$  ocurren sobre la simetría indicada y a través de las fronteras entre ellas.

## 6.2 Algoritmo de simulación

Los procesos que presentan el mismo algoritmo de simulación en el nuevo análisis con respecto al capítulo 5 son los siguientes:

1. Adsorción.
2. Desorción.
3. Difusión.
4. Producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ .
5. Producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ : por la formación del intermediario (N-NO)\*.
6. Transformación de la superficie: nucleación, entrapamiento y transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ .

Por tanto en el estudio los procesos que necesitan tener un nuevo algoritmo de simulación son la disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ ; a través del paso de recombinación  $\text{N}_{(\text{ads})} + \text{N}_{(\text{ads})}$ , los cuales se explican a continuación:

### 6.2.1 Disociación de $\text{NO}_{(\text{ads})}$

Una celda se elige al azar, si ésta se encuentra ocupada por un  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y tiene una celda vacía como nn, se evalúa la constante de velocidad de acuerdo a los factores dados por la ecuación (6.1), así el proceso de disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  puede activarse siempre y cuando se haya escogido éste.

### 6.2.2 Producción de $\text{N}_{2(\text{gas})}$

Una celda se selecciona al azar, si está ocupada por un  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y tiene una celda como nn ocupada por  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y si este paso de reacción ha sido elegido, entonces inmediatamente se forma  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . Este proceso se evalúa con un apropiado factor de frecuencia y la energía de activación correspondiente.

## 6.3 Resultados y discusión

De la misma manera que en el capítulo 5, en el presente trabajo las simulaciones se realizan manteniendo la presión constante de los reactantes  $\text{NO}_{(\text{gas})}$  y  $\text{CO}_{(\text{gas})}$ . Los experimentos indican que la reacción  $\text{NO} + \text{CO}/\text{Pt}(100)$  presenta oscilaciones libres, irregulares y caóticas en una escala local de la superficie y oscilaciones amortiguadas en una escala global en el intervalo de temperatura de 470-490 K y presiones parciales de las moléculas de  $\text{NO}_{(\text{gas})}$  y de  $\text{CO}_{(\text{gas})}$  de  $\sim 10^{-4}$  Pa [8]. Sin embargo, debe entenderse que hablar de escala local en los experimentos podría corresponder a una escala global en las simulaciones. En el análisis se utilizan las siguientes presiones parciales para los reactantes:  $p_{\text{NO}} = 4 \times 10^{-4}$  Pa y  $p_{\text{CO}} = 3.87 \times 10^{-4}$  Pa. Los valores de los factores de peso utilizados en la ecuación (6.1) se mantienen constantes en la mayoría de las simulaciones, siendo éstos:  $C_{\text{N}} = 0.7$ ,  $C_{\text{V}} = 0.7$  y  $C_{\text{NO}} = 0.2$ . En la sección 6.3.4 se dará una explicación del efecto que tienen los factores de peso en los comportamientos oscilatorios.

A continuación se presentan los principales resultados de las simulaciones de la reacción de reducción de NO por CO en Pt(100). Después se discuten los efectos de cada proceso en la aparición de los diferentes comportamientos del sistema. Para hacer más específicas las discusiones, algunos procesos de la reacción no serán directamente

mencionados, ya que esas cantidades tienen poca influencia en la obtención de oscilaciones y en la formación de patrones.

La tabla 6.1 muestra los valores de los parámetros que han sido empleados en las simulaciones, con los cuales se obtienen las velocidades de cada uno de los procesos del sistema. También, en dicha tabla se indican los valores experimentales de los parámetros. Ahora, en vista de que no hay datos observables que midan el decaimiento del complejo intermediario (N-NO)\* a  $N_{2(gas)}$  y por tanto su correspondiente constante de velocidad no puede ser calculada, se emplean para tal asignación los valores experimentales encontrados en la formación de  $N_{2(gas)}$  por la reacción típica de  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$ . Como ya fue mencionado en el capítulo 1, el paso de la formación de la especie intermediaria (N-NO)\* es mayor al paso de reacción  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$ ; teniendo el primero una probabilidad de 0.7 y el segundo de 0.3.

proceso	$p^{exp}$ (Pa)	$p^{sim}$ (Pa)	$S_0^{exp}$	$S_0^{sim}$	referencias
adsorción CO	$4 \times 10^{-4}$	$\approx 3.9 \times 10^{-4}$	$\approx 0.8$	0.8	[8-10]
adsorción NO	$4 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$\approx 0.8$	0.8	[8,9]
	$v^{exp}$ ( $s^{-1}$ )	$v^{sim}$ ( $s^{-1}$ )	$E_a^{exp}$ (kJ/mol)	$E_a^{sim}$ (kJ/mol)	
desorción CO	$4 \times 10^{12} - 1 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{15}$	115-157	147-158	[2-4]
desorción NO	$1.7 \times 10^{14} - 10^{15}$	$1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{15}$	142-155	147-158	[2-4]
disociación NO	$1 \times 10^{15} - 2 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{15}$	117-134	126-133	[2-4]
producción $N_2$	$1.3 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	84.6	90	[3]
producción $CO_2$	$2 \times 10^8 - 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$	50-100	83.5	[2-4]
$1 \times 1 \rightarrow hex$	$2.5 \times 10^{10} - 5 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{10} - 1 \times 10^{11}$	103-107	105-106.5	[2,3,11,12]
nucleac. CO/NO	---	0.005-0.05	$\approx 0$	0	[10,12-15]
entramp. CO/NO	---	0.005-0.05	$\approx 0$	0	[10,12,15]
difusión CO	---	0-100	---	---	[15]
difusión NO	---	0-100	---	---	Este trabajo

Tabla 6.1. Valores de los parámetros utilizados en las simulaciones y la comparación de ellos con los valores observados experimentalmente.

### 6.3.1 Mecanismo sincronizado

En los resultados del trabajo, al igual que en el capítulo anterior, se observa que los cambios que experimenta la superficie de Pt(100) debido a la STP  $hex \rightleftharpoons 1 \times 1$  forman una sincronización, el cual causa la aparición de oscilaciones libres en el transcurso de la reacción. El mecanismo sincronizado que a continuación se describe es muy similar al explicado en el capítulo 5, sin embargo tienen algunas diferencias, por ejemplo, en la influencia que tienen los procesos de difusión tanto del  $CO_{(ads)}$  como del  $NO_{(ads)}$ , debido a que en el capítulo 5 los procesos de difusión de las moléculas no ocurren a través de la interfase entre los dos arreglos geométricos, mientras que en el estudio actual dicha restricción no es tomada en cuenta.

Las simulaciones de la reacción  $NO+CO$  sobre el cristal de Pt(100) empiezan con una superficie completamente limpia en el arreglo hex, sobre la cual es posible la adsorción de moléculas de CO y de NO. A un cierto cubrimiento de las especies  $CO_{(ads)}$  y  $NO_{(ads)}$  sobre la superficie, pequeños núcleos de  $CO_{(ads)}$ ,  $NO_{(ads)}$  y mezclas de  $(CO/NO)_{(ads)}$  se forman en tal fase y con una probabilidad finita los núcleos pueden transformar algunas pequeñas

regiones de la superficie desde la fase hex hacia la fase  $1 \times 1$ , para formar islas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ,  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  o de  $(\text{CO}/\text{NO})_{(\text{ads})}$ . Después, esas islas en la fase  $1 \times 1$  pueden crecer por procesos de entrapamiento: *etapa de transformación*. El crecimiento de las islas es un proceso estable, pues la reacción puede ser localmente inhibida por un cubrimiento relativamente alto de los adsorbatos, el cual obstruye la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ . Sin embargo, cuando una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  desorbe desde la simetría superficial  $1 \times 1$  hacia la fase gas o cuando una de dichas partículas adsorbidas difunde desde la simetría  $1 \times 1$  hacia el arreglo hex (los procesos de difusión pueden ocurrir a través de la interfase), siempre y cuando haya desorbido cualquier molécula de la fase hex y su celda esté como nn, se crea una celda vacía y si ésta tiene una molécula adsorbida de NO a nn, entonces esa molécula de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tiene la posibilidad de disociar en un átomo de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y uno de  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . Si el paso de disociación es realizado, entonces el átomo de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  puede reaccionar con una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , mientras que el átomo de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  puede también reaccionar, ya sea con una molécula de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  para formar el intermediario  $(\text{N}-\text{NO})^*$  o con otro átomo de  $\text{N}_{(\text{ads})}$ . Las especies formadas en la superficie pueden desorber como  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . Así, nuevas celdas vacías pueden generarse en la fase  $1 \times 1$  permitiendo que más moléculas de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disocien, por tanto, más átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  continúan reaccionando, así, al aumentar el número de celdas vacías en la superficie se permite que el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disocie libremente, ocasionando que un frente de reacción empiece a propagarse a través de la superficie: *etapa reactiva*. Sin embargo, en la fase  $1 \times 1$  permanecen celdas vacías y tienen una cierta probabilidad de experimentar la reconstrucción  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ , entonces pequeñas áreas de la fase  $1 \times 1$  pueden lentamente regresar a la configuración hex: *etapa de recuperación*, por tanto la etapa reactiva se extingue gradualmente. De nuevo, núcleos de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ ,  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y de  $(\text{CO}/\text{NO})_{(\text{ads})}$  se forman y el ciclo oscilatorio comienza otra vez con la etapa de transformación. En investigaciones experimentales, un ciclo oscilatorio similar fue encontrado para la reacción  $\text{NO}+\text{CO}$  en la superficie de Pt(100), mostrando el papel que juegan los defectos de la superficie, los cuales originan la disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$  [8].

El desarrollo anterior es ilustrado en las figuras 6.3 y 6.4. En la figura 6.3(a) se puede observar la formación de oscilaciones libres obtenidas por simulaciones de DMC en una red de  $1024 \times 1024$  celdas a una  $T = 485 \text{ K}$ ; aquí es posible visualizar la producción de moléculas de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ . La figura 6.3(b) corresponde a la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ ; en donde  $\text{N}_2^*$  significa la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  causada por el decaimiento del complejo intermediario  $(\text{N}-\text{NO})^*$ ,  $\text{N}_2^{\text{RS}}$  es la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  vía el paso de recombinación  $\text{N}_{(\text{ads})}+\text{N}_{(\text{ads})}$  y  $\text{N}_2$  es la producción total, la cual es la suma de  $\text{N}_2^*+\text{N}_2^{\text{RS}}$ . Comparando las figuras 6.3(a) y 6.3(b) se puede observar que la relación estequiométrica entre el  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y el  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  se conserva en una proporción 2:1. Las figuras 6.3(c) y 6.3(d) indican los cubrimientos de las diferentes especies sobre la superficie tanto en la fase hex como el  $1 \times 1$ .

La figura 6.4 muestra la formación de patrones espaciales tipo células, los cuales son evidencia de la existencia del mecanismo sincronizado durante el transcurso de la reacción sobre la superficie: la figura 6.4(a) muestra que las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  casi en su totalidad se encuentran en la fase hex de la superficie de Pt(100) a 5 s; la figura 6.4(b) indica que las especies adsorbidas en la fase hex han transformado la mayoría de la superficie hacia el arreglo  $1 \times 1$  a 40 s; en la figura 6.4(c) aparece un frente de reacción a 55 s; la figura 6.4(d) muestra que dicho frente crece y se extiende a través de la superficie por las ccp a 65 s; la figura 6.4(e) revela que cuando el frente de reacción han crecido lo

suficiente entonces colisiona consigo mismo y empieza a extinguirse a un tiempo de 80 s; y la figura 6.4(f) indica que el frente casi se ha extinguido en su totalidad después de 90 s. Puede observarse que los patrones espaciales tipo burbuja presentan una mayor claridad con respecto a los comportamientos espaciales obtenidos en el capítulo 5. Inclusive si se analiza con detalle el frente de reacción, puede verse que en la orilla de éste hay una concentración de  $O_{(ads)}$  que está reaccionando con  $CO_{(ads)}$ , dejando celdas vacías en la fase  $1 \times 1$  que reconstruyen hacia el arreglo hex.

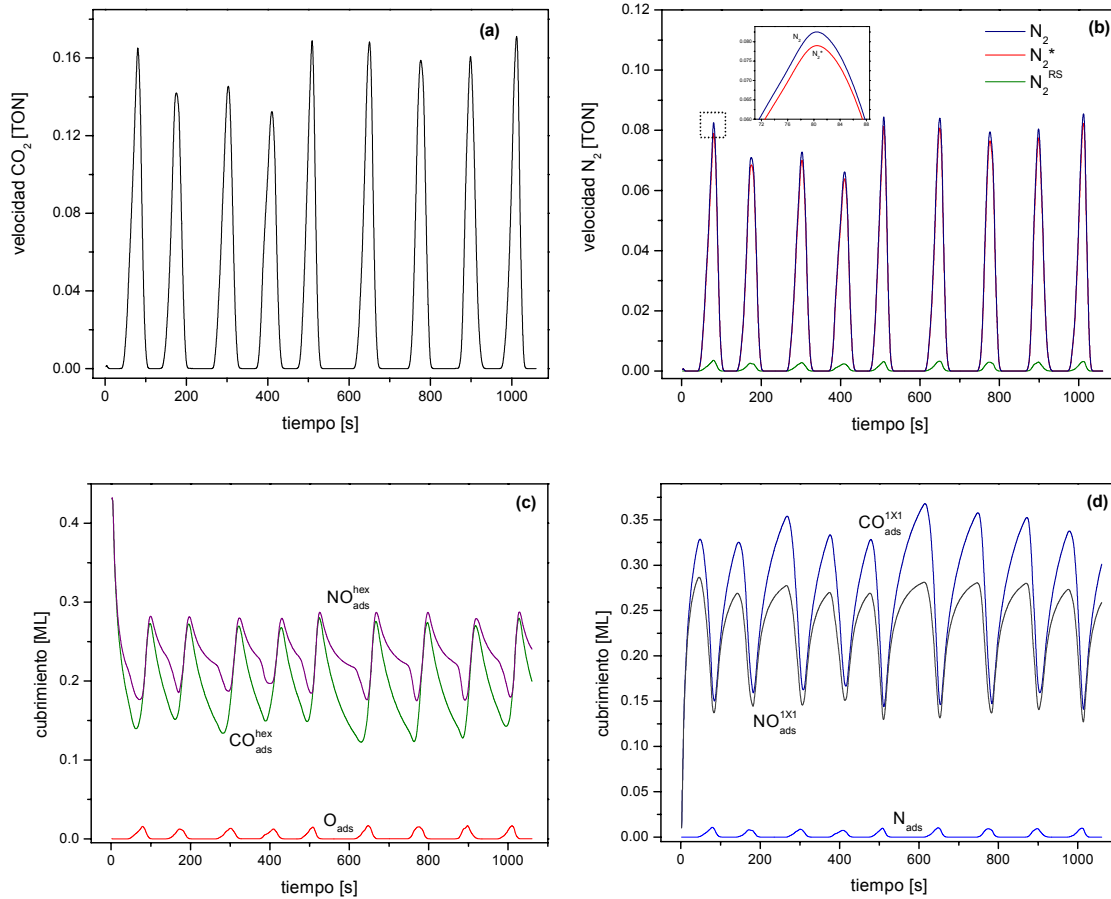


Figura 6.3. Oscilaciones libres. Las constantes de velocidad de los principales procesos son:  $W_{desCO} = W_{desNO} \approx 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{difCO} = W_{difNO} = 50 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{H \rightarrow S} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{S \rightarrow H} \approx 0.1 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{disNOi} \approx 15 \text{ s}^{-1}$ .

### 6.3.2 Efecto de la difusión

Los estudios realizados en el trabajo han revelado que los procesos de difusión de las moléculas de  $CO_{(ads)}$  y de  $NO_{(ads)}$  son muy importantes en el comportamiento del sistema. Cuando estos procesos de difusión son incorporados, en la reacción se pueden observar diferentes fenómenos oscilatorios.

- a) Cuando las velocidades de difusión de  $CO_{(ads)}$  y de  $NO_{(ads)}$  tienen el mismo valor y son bajas ( $10 \text{ s}^{-1}$ ), y el tamaño de la red es pequeño de  $64 \times 64$  celdas o menos, se pueden

observar oscilaciones libres. Pero si el tamaño de red aumenta las oscilaciones libres se transforman en oscilaciones irregulares; este hecho se debe a que en redes de tamaño mediano y grande ( $128 \times 128$  celdas o más) la poca movilidad que tienen las moléculas ocasiona que sobre la superficie se formen demasiados frentes de reacción los cuales colisionan entre ellos, pero todavía no se extinguen completamente cuando otros nuevos frentes de reacción ya se están creando sobre la fase  $1 \times 1$ , es decir, la etapa de recuperación de la superficie no se forma completamente, destruyendo el mecanismo sincronizado. Las oscilaciones libres aparecen en redes pequeñas debido a que pocos frentes son los que se crean sobre la superficie.

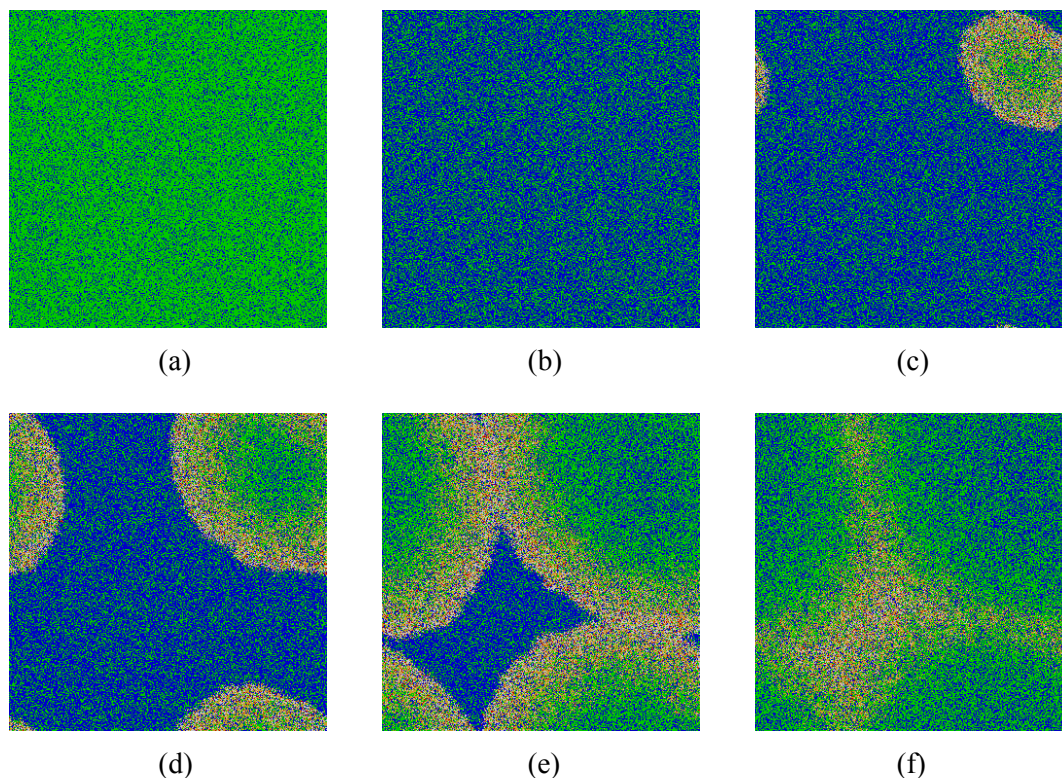


Figura 6.4. Fotografías correspondientes a las oscilaciones de la figura 6.3. Las áreas de color verde indican  $(\text{CO/NO})_{(\text{ads})}$  en la fase hex; las áreas de color azul representan  $(\text{CO/NO})_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ ; el color blanco y amarillo indican las celdas vacías en la fase  $1 \times 1$  y hex, respectivamente, y el color rojo muestra el  $\text{O}_{(\text{ads})}$ . El  $\text{N}_{(\text{ads})}$  no se alcanza a observar.

Cuando las velocidades de difusión para ambas moléculas aumenta (por ejemplo a  $50 \text{ s}^{-1}$ ) en redes medianas y grandes, las oscilaciones irregulares se transforman en oscilaciones libres; ya que, las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tienen una mayor movilidad, y como también, el proceso de difusión se lleva a cabo a través de las fronteras entre las fases, esto permite que sobre la fase  $1 \times 1$  se formen pocos frentes de reacción, los cuales colisionan y se extinguen completamente, observándose la etapa de recuperación en su totalidad. En este punto podemos observar que el fenómeno de difusión causa que las diferentes zonas de la superficie se conecten y permita que ésta se sincronice para formar el comportamiento oscilatorio libre.

Si las velocidades de difusión de ambas moléculas continúan en aumento los periodos de las oscilaciones son más grandes, debido a que una mayor movilidad en las moléculas retrasa la reacción entre las especies adsorbidas. El mismo comportamiento es observado cuando la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es mayor a la velocidad de difusión de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , esto se debe a que cuando el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  se mueve con una mayor velocidad a la del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , las celdas vacías de la fase  $1 \times 1$  son ocupadas con preferencia por las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , por tanto la disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es obstruida y la reacción entre las especies se retrasa. Los mismos comportamientos fueron encontrados en los capítulos 3 y 4, los cuales han sido observados en simulaciones anteriores, tanto para la reducción de NO por CO y en la reacción de oxidación de CO, ambas sobre la superficie de Pt(100) [15,16].

- b) Cuando la velocidad de difusión del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es más grande que la del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , las oscilaciones libres decaen en oscilaciones irregulares o en moduladas. Las oscilaciones irregulares aparecen porque al tener el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  mayor movilidad, puede disociarse bastante rápido, pero la poca movilidad del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  no permite que estas moléculas tengan la suficiente fuerza para consumir a todo el oxígeno de la superficie, así los átomos de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  se acumulan y forman pequeñas islas no reactivas en la fase  $1 \times 1$ . Las oscilaciones moduladas serán discutidas en el punto 6.3.4.
- c) Cuando la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  tiene un valor apropiado mientras que la velocidad de difusión de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tiene un valor nulo, el sistema no presenta oscilaciones. Debido a que la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  no es obstruida por las condiciones de frontera, las celdas vacantes de la simetría  $1 \times 1$  son ocupadas por moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ . La fase  $1 \times 1$  se satura con un exceso de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , por lo tanto la disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disminuye y el poco oxígeno que hay en la superficie no es suficiente para consumir al  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ .
- d) Si la velocidad de difusión del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tiene un valor específico y la velocidad de difusión del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  no se toma en cuenta, no se observan oscilaciones en el sistema, esto se debe a que al no tener movilidad el  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  no es capaz de consumir totalmente al  $\text{O}_{(\text{ads})}$ , ocasionando que sobre la superficie se formen pequeñas islas de oxígeno, las cuales crecen y lentamente la envenenan.

Con los resultados anteriores se observa que ambos procesos de difusión son muy importantes para obtener diferentes tipos de oscilaciones e implícitamente la formación de patrones espaciales. Tanto la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como la de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tienen la misma importancia, si alguno de los procesos difusivos es eliminado de la reacción, ningún comportamiento temporal y espacio temporal puede formarse. Tales evidencias son acordes a las investigaciones experimentales que existen del sistema, en las cuales se ha observado que ambas moléculas adsorbidas en la superficie de Pt(100) presentan movilidad, en donde la difusión de las especies pueden extender la reacción de una zona en particular hacia regiones adyacentes formando frentes de reacción [17].

### 6.3.3 Efectos de la desorción

Se puede notar que el mecanismo sincronizado, obtenido durante la reacción, se forma a partir de la desorción de una molécula ya sea de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , cualquiera de tales

procesos son los iniciadores de la formación de los frentes de reacción, a partir de los cuales se activan las oscilaciones y los patrones espaciales, manteniendo una dinámica estable en el sistema. De la misma manera, como fue explicado en el capítulo 5, en las simulaciones las velocidades de desorción para ambas moléculas se mantienen iguales. En el sistema se obtienen oscilaciones libres con periodos de tamaño regular si las constantes de velocidad de la desorción para ambas moléculas tienen un valor entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  y las velocidades de difusión son relativamente altas ( $50 \text{ s}^{-1}$ ) en redes medianas y grandes. Cuando esas velocidades de desorción disminuyen el periodo de las oscilaciones no es constante, es decir, el periodo es irregular.

Cuando la velocidad de desorción para  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumenta, manteniendo las velocidades de los procesos de difusión constante ( $50 \text{ s}^{-1}$ ), los periodos de las oscilaciones llegan a ser más cortos, pero si dichas velocidades de desorción continúan en incremento, las oscilaciones libres se transforman en comportamientos irregulares. La figura 6.5 permite ver como al aumentar en un factor de 10 las constantes de velocidad para la desorción, aumenta el número de periodos de las oscilaciones, comprándola con las oscilaciones de la figura 6.3; la simulación se realizó en una red de  $1024 \times 1024$  celdas a una  $T = 485 \text{ K}$ . La figura 6.6 muestra una serie de imágenes correspondientes a las oscilaciones de la figura 6.5, en donde se puede observar que la cantidad de frentes de reacción que se crean sobre la superficie también aumentan.

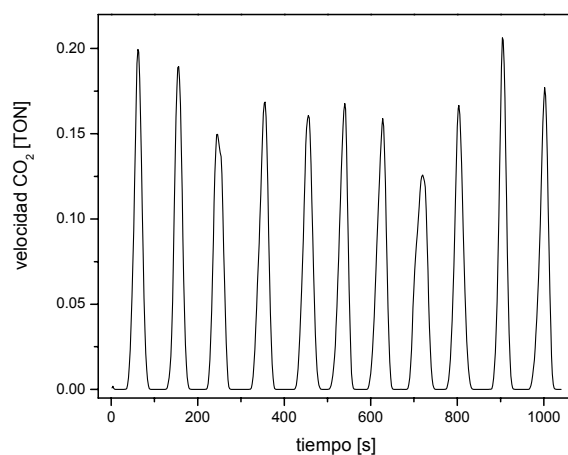


Figura 6.5. Oscilaciones libres:  $W_{\text{desCO}} = W_{\text{desNO}} \approx 1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = W_{\text{difNO}} = 50 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.1 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{disNOi}} \approx 15 \text{ s}^{-1}$ .

Por otra parte, si las velocidades de difusión disminuyen, por ejemplo a  $10 \text{ s}^{-1}$ , entonces las oscilaciones libres empiezan a decaer a oscilaciones amortiguadas. Tal comportamiento puede aparecer por que los procesos de desorción de las moléculas y de reacción de las especies compiten entre ellos; las moléculas son eliminadas de la superficie más rápidamente que el consumo de ellas a través de las reacciones de producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . Además, como las velocidades de difusión de ambas moléculas son bajas no permiten que la superficie se homogenice en la escala global y debido a que las velocidades de desorción aumentan, sobre la superficie muchos centros reactivos se forman al azar, cada uno de estos centros puede crear un frente de reacción. La figura 6.7 muestra las oscilaciones amortiguadas obtenidas a partir de una red  $1024 \times 1024$  celdas a una  $T = 485$



K, en donde, la figura 6.7(a) indica la velocidad de producción de  $\text{CO}_2(\text{gas})$  y la figura 6.7(b) muestra la fracción de los cubrimientos de las especies adsorbidas.

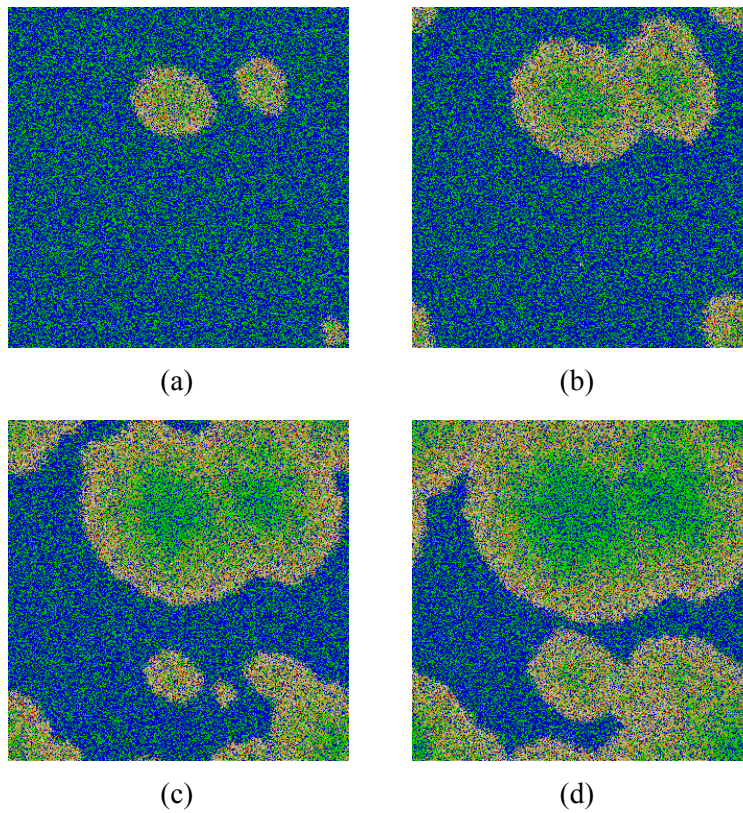


Figura 6.6. Serie fotográfica a: (a) 45 s, (b) 50 s, (c) 55 s y (d) 60 s. Los colores utilizados son los mismos de la figura 6.4.

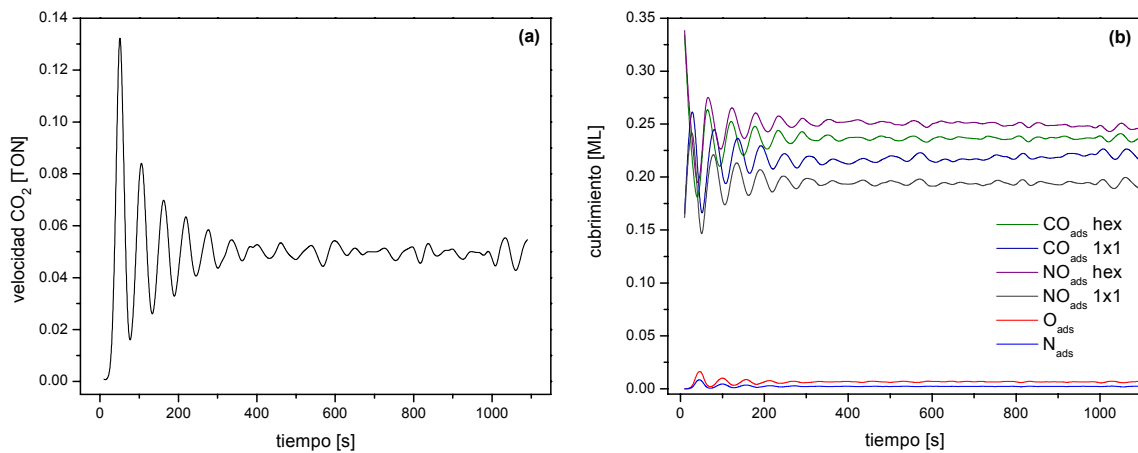


Figura 6.7. Oscilaciones amortiguadas. Las constantes de velocidad son:  $W_{\text{desCO}} = W_{\text{desNO}} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = W_{\text{difNO}} = 10 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.1 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{disNO}_i} \approx 15 \text{ s}^{-1}$ .

### 6.3.4 Efecto de la disociación de $\text{NO}_{(\text{ads})}$

Los patrones oscilatorios más regulares se obtienen cuando la constante de velocidad del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  inicial ( $W_{\text{disNO}_i}$ ) tiene un valor de alrededor de  $15 \text{ s}^{-1}$  y los valores de los factores de peso de la ecuación (6.1) son de:  $C_N = 0.7$ ,  $C_V = 0.7$  y  $C_{\text{NO}} = 0.2$ . Cuando el valor de la  $W_{\text{disNO}_i}$  cambia así como también el valor de los factores de peso, se han encontrado los siguientes comportamientos.

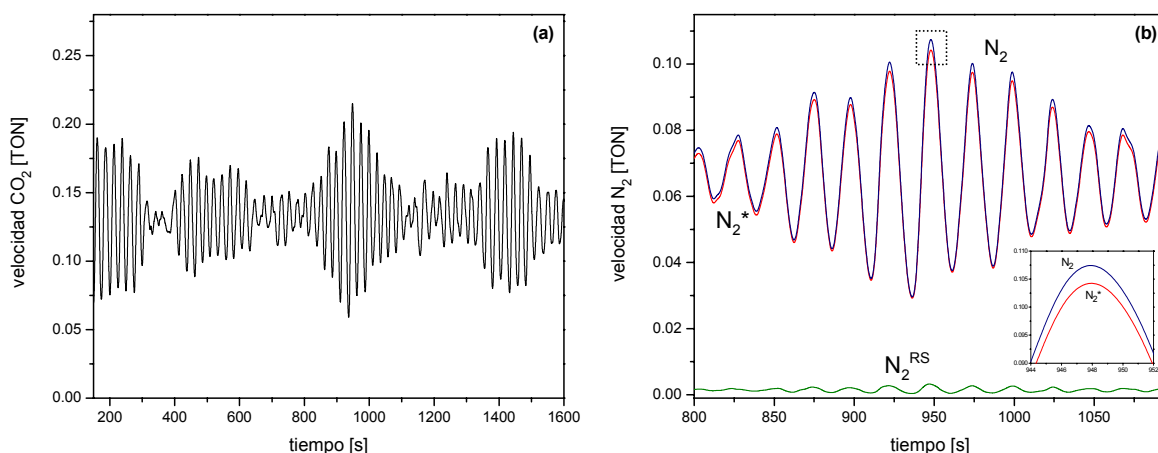


Figura 6.8. Oscilaciones moduladas a  $T = 485 \text{ K}$ : producción de (a)  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y de (b)  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . Las constantes de velocidad son:  $W_{\text{desCO}} = W_{\text{desNO}} \approx 1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{difCO}} = W_{\text{difNO}} = 50 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{S} \rightarrow \text{H}} \approx 0.1 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{disNO}_i} \approx 30 \text{ s}^{-1}$ . Tamaño de la red:  $512 \times 512$  celdas.

- a) Cuando la velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es un poco alta ( $50 \text{ s}^{-1}$ ), y la  $W_{\text{disNO}_i}$  aumenta, los periodos de la oscilación libre son más pequeños, esto es debido a que se incrementa la cantidad de átomos de  $\text{O}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$ ; ocasionando que los átomos adsorbidos reaccionen rápidamente para formar  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . Ahora, si el valor de la  $W_{\text{disNO}_i}$  aumenta aún más, las oscilaciones libres se transforman a oscilaciones moduladas. Este nuevo e interesante fenómeno se empieza a observar cuando la  $W_{\text{disNO}_i}$  es multiplicado por un factor de alrededor de 2. Dicho comportamiento puede ser observado en la figura 6.8, adicionalmente, a la producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  (a), se ha incluido la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  (b). Como fue explicado en el capítulo 4, sección 4.3.2, la manifestación de este comportamiento podría ser formado por efectos de competencia entre la disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . De hecho, cuando el valor de la  $W_{\text{disNO}_i}$  es más pequeño que la velocidad de producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ , se observan oscilaciones libres; cuando la  $W_{\text{disNO}_i}$  es igual a la velocidad de producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ , las oscilaciones libres decaen en un comportamiento irregular; pero si,  $W_{\text{disNO}_i}$  aumenta gradualmente el comportamiento irregular se transforma en oscilaciones moduladas. Usualmente, este tipo de fenómeno se obtiene cuando al esquema de reacción se le adiciona un “feedback loop” [18]. En el estudio esto podría ser así, ya que en el mecanismo clásico de reacción se ha incluido un paso paralelo de reacción  $(\text{N}-\text{NO})^*$  en la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . Sin embargo, en la figura 6.9(b) se puede observar que la contribución de  $\text{N}_2^{\text{RS}}$  a la producción total de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  es muy pequeña

con respecto a la contribución que tiene el  $N_2^*$ : la contribución de  $N_2^{RS}$  está entre 1.5% y 3% del  $N_{2(gas)}$  total. Además, si el paso de reacción  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$  es eliminado, es decir, si  $N_2^{RS} = 0$ , la modulación se mantiene en el sistema (este efecto será discutido en la sección 6.3.5). Por lo tanto, en el análisis la adición del “feedback loop” en el esquema de reacción no es el responsable en la aparición de oscilaciones moduladas.

En el punto 6.3.2(b) se había mencionado que cuando la velocidad de difusión de  $NO_{(ads)}$  es mayor a la de  $CO_{(ads)}$ , las oscilaciones libres decaen en moduladas. Este hecho tiene la siguiente explicación: como las moléculas de  $NO_{(ads)}$  tienen mayor movilidad sobre la superficie, ellas tienen mayor oportunidad de encontrar celdas vacías a nn, entonces la probabilidad de la disociación aumenta, y como ha sido explicado, si hay un incremento en la velocidad de la disociación de  $NO_{(ads)}$ , se pueden obtener oscilaciones moduladas en el sistema.

- b) Por otra parte, si la  $W_{disNOi}$  disminuye se observa el comportamiento contrario, es decir los periodos de la oscilación son más grandes, porque al bajar la velocidad de la disociación del  $NO_{(ads)}$ , hay pocos átomos de  $O_{(ads)}$  y de  $N_{(ads)}$ , por tanto reaccionan lentamente con  $CO_{(ads)}$ ,  $NO_{(ads)}$  y/o  $N_{(ads)}$ . Pero si, la  $W_{disNOi}$  disminuye aún más hasta un factor menor a 5, las oscilaciones desaparecen; ya que, la cantidad de  $O_{(ads)}$  y de  $N_{(ads)}$  no es suficiente para formar el comportamiento oscilatorio.
- c) De acuerdo a la ecuación (6.1) la velocidad de la disociación del  $NO_{(ads)}$  es modificada por los factores de peso  $C_N$ ,  $C_V$  y  $C_{NO}$ , que representan: el efecto de las islas de  $N_{(ads)}$ , el aumento debido a las celdas vacantes a nn y la disminución debido a las moléculas adsorbidas de CO y NO como nn, respectivamente. Al modificar cada factor de peso, los siguientes efectos se encontraron en el estudio.

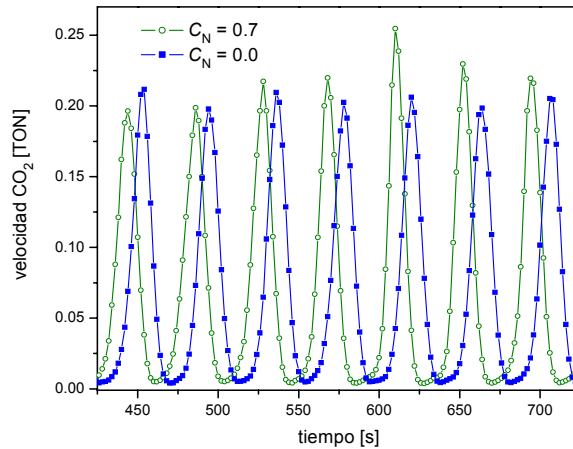


Figura 6.9. Efecto de la eliminación de la formación de islas de  $N_{(ads)}$  durante las oscilaciones libres. Las constantes de velocidad son:  $W_{desCO} = W_{desNO} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{difCO} = W_{difNO} = 50 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{H \rightarrow S} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{S \rightarrow H} \approx 0.1 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{disNOi} \approx 15 \text{ s}^{-1}$ . Tamaño de la red:  $512 \times 512$  celdas.

Primero, se considera la eliminación del efecto de la formación de islas de  $N_{(ads)}$ , haciendo que  $C_N = 0$ . La probabilidad de la disociación de  $NO_{(ads)}$  no aumenta por la

presencia de átomos de  $N_{(ads)}$  a nn, por tanto la velocidad disminuye, y como fue explicado, los periodos de las oscilaciones son más grandes, pero sólo un poco, lo cual puede ser observado en la figura 6.9. Esto indica que el efecto es muy pequeño y únicamente se forman pequeñas islas de  $N_{(ads)}$  sobre la superficie en la fase  $1 \times 1$ . El efecto de las islas permite que las moléculas de  $NO_{(ads)}$  disocien con mayor rapidez, al ser inhibido este efecto las islas de  $N_{(ads)}$  no se forman con facilidad, pero las oscilaciones libres no desaparecen, únicamente los periodos se retrasan, indicando que las islas de  $N_{(ads)}$  no efectúan cambios significativos en el comportamiento del sistema. Un comportamiento similar en el periodo de las oscilaciones puede observarse cuando  $C_N = 0$ .

- d) Después, se examinó la influencia que tienen las moléculas de  $CO_{(ads)}$  y de  $NO_{(ads)}$  a nn sobre el efecto de la disociación del  $NO_{(ads)}$ , esta influencia se elimina eligiendo  $C_{NO} = 0$ ; con lo cual se encontraron los siguientes resultados: (i) cuando  $W_{disNOi} \approx 15 \text{ s}^{-1}$ , no se obtienen oscilaciones; (ii) si  $W_{disNOi} \approx 3 \text{ s}^{-1}$ , se observan oscilaciones amortiguadas y (iii) si la  $W_{disNOi}$  disminuye aún más las oscilaciones desaparecen; ya que, como fue explicado, siempre que la  $W_{disNOi}$  disminuye por un factor menor a 5, no se obtiene ningún tipo de comportamiento oscilatorio. Ahora, si  $C_{NO} = 0.1$ , los siguientes hechos son observados comparados al caso cuando  $C_{NO} = 0.2$ : (i) si  $W_{disNOi} \approx 15 \text{ s}^{-1}$ , las oscilaciones libres originales se transforman en patrones amortiguados; (ii) si  $W_{disNOi} \approx 3 \text{ s}^{-1}$ , de nuevo se obtienen oscilaciones libres y (iii) si la  $W_{disNOi}$  se reduce aún más, no se observan oscilaciones. En resumen, cuando el factor de peso  $C_{NO}$  disminuye la velocidad de disociación del  $NO_{(ads)}$  aumenta rápidamente, observándose oscilaciones amortiguadas, por lo tanto las oscilaciones libres pueden ser obtenidas disminuyendo el valor de  $W_{disNOi}$ . Cuando el factor de peso  $C_{NO}$  tiene un valor nulo, únicamente se obtienen oscilaciones amortiguadas.

Estos resultados muestran que la inhibición de la disociación de  $NO_{(ads)}$  por moléculas adsorbidas de CO y de NO a nn es crucial en el sistema para la obtención de oscilaciones libres. Este efecto es muy importante en el estudio de la reacción de  $NO+CO$  en  $Rh(111)$ , con el cual se encontró que tal inhibición permite tener una concordancia entre los cubrimientos de  $O_{(ads)}$  en las simulaciones y los valores observados experimentalmente [7]. Además, cuando el factor de peso  $C_{NO}$  se toma en cuenta se forman islas de  $(CO/NO)_{(ads)}$  sobre la superficie en la fase  $1 \times 1$ . Este hecho está también de acuerdo a las investigaciones experimentales de la reacción  $NO+CO$  sobre  $Pt(100)$ , ya que, una de las causas principales por las que se forman oscilaciones libres en el sistema real, es por la transición de fase  $hex \rightarrow 1 \times 1$ , la cual procede a través del crecimiento de islas de  $(CO/NO)_{(ads)}$  en la fase  $1 \times 1$  [2,3,8,19].

Con los resultados obtenidos en esta parte del análisis, la aparición de los diversos tipos de oscilaciones en la reacción  $NO+CO$  no son causadas por el efecto de la formación de islas de  $N_{(ads)}$ : el tamaño de las islas de  $N_{(ads)}$  deben de ser muy pequeñas para no influir en los cambios del sistema. En cambio, la formación de las islas de  $(CO/NO)_{(ads)}$  son muy importantes para observar diferentes tipos de oscilaciones durante el transcurso de la reacción.

### 6.3.5 Efecto de la producción de $N_{2(gas)}$

Debido a que la producción de  $N_{2(gas)}$  se lleva a cabo a través de la formación de una especie intermediaria  $(N-NO)^*$  en paralelo con la recombinación de  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$ , en esta parte, se analiza la importancia de las dos situaciones en el comportamiento de las oscilaciones.

Primero, se considera la eliminación del paso de reacción (1.17) del MR3 (ver capítulo 1, sección 1.4), por tanto la producción de  $N_{2(gas)}$  se da únicamente por la formación y descomposición del complejo activado  $(N-NO)^*$ . Este efecto muestra que los periodos de las oscilaciones son un poco más grandes como se muestra en la figura 6.10 para una red de  $512 \times 512$  celdas a  $T = 485$  K. Como la estequiometría entre las moléculas producidas  $CO_{2(gas)}$  y  $N_{2(gas)}$ , se mantiene en el transcurso de la reacción, tanto la formación de  $N_{2(gas)}$  como la de  $CO_{2(gas)}$  se retrasan ligeramente, por tal motivo se observa que el tamaño de los periodos cambia. El cambio que se efectúa en los periodos es muy pequeño, lo cual es insignificante en la obtención de oscilaciones, esto quiere decir, que la cantidad de átomos de  $N_{(ads)}$  es muy poca en la formación de islas; de nuevo se comprueba que las pequeñas islas de  $N_{(ads)}$  no influyen en el comportamiento de la reacción. Este hecho también está en concordancia con los experimentos ya que los átomos de  $N_{(ads)}$  rápidamente son removidos de la superficie [1-3], en este caso por moléculas de  $NO_{(ads)}$ , para formar las especies intermediarias  $(N-NO)^*$ .

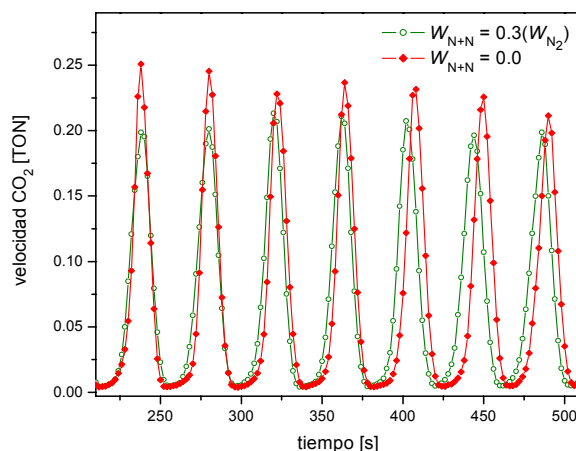


Figura 6.10. Efecto de la eliminación del paso de recombinación  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$  en la producción de  $N_{2(gas)}$ . La designación de las constantes de velocidad son las mismas que en la figura 6.9.

Después, se considera la inhibición de los pasos de reacción (1.14) y (1.15) del MR3, asumiendo que el  $N_{2(gas)}$  se produce a partir de la reacción clásica  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$ . Este hecho únicamente muestra la formación de oscilaciones amortiguadas. La cantidad de átomos de  $N_{(ads)}$  en la superficie se incrementa, pero reaccionan lentamente entre ellos, debido a que la difusión de  $N_{(ads)}$  no es posible, una gran cantidad de  $N_{(ads)}$  permanece dispersa sin consumirse. La producción de  $N_{2(gas)}$  se debe a la formación de pequeñas islas de  $N_{(ads)}$ , pero la cantidad que se produce de  $N_{2(gas)}$  sólo puede mostrar un patrón amortiguado. Las pequeñas islas de  $N_{(ads)}$  desaparecen al instante, pues los átomos de  $N_{(ads)}$  son removidos

rápida de la superficie. La figura 6.11 muestra este comportamiento a  $T = 485$  K para una red de  $512 \times 512$  celdas, en donde: (a) indica la producción de  $\text{CO}_{2(\text{gas})}$  en unidades de TON y (b) muestra los cubrimientos de las diferentes partículas adsorbidas sobre la superficie en la fase  $1 \times 1$  medidas en fracciones de monocapa (ML). En la figura 6.11(b) se puede observar que la cantidad de átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  aumenta en el inicio y se mantiene más o menos constante durante el transcurso de la reacción con pequeñas oscilaciones indicando que las islas de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  en la fase  $1 \times 1$  de la superficie de Pt(100) se forman y consumen.

Debido a que en el sistema real también es posible observar oscilaciones libres y en las simulaciones este fenómeno sólo se puede obtener al incluir el complejo intermediario  $(\text{N}-\text{NO})^*$ , indica que la formación de dicha especie y su siguiente descomposición en  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  y  $\text{O}_{(\text{ads})}$  tiene que ser tomada en cuenta en el presente mecanismo, pues constituye uno de los pasos de reacción más importantes para la formación de diferentes tipos de oscilaciones en el sistema.

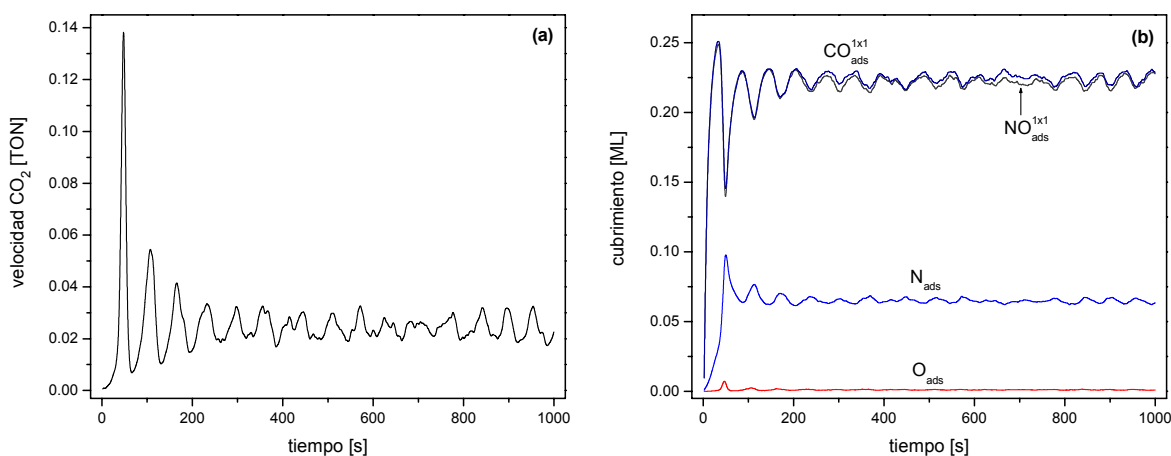


Figura 6.11. Efecto de la eliminación de la formación del complejo activado  $(\text{NO}-\text{N})^*$  en la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . La designación de las constantes de velocidad son las mismas que en la figura 6.9.

### 6.3.6 Efecto de las transformaciones de la superficie

El modelo es muy sensible a la transición de fase  $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ . Las oscilaciones libres pueden ser observadas cuando las velocidades de los procesos de nucleación y de entrapamiento de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tienen valores de  $0.015 \text{ s}^{-1}$ . Si tales velocidades aumentan, las oscilaciones libres se transforman en comportamientos irregulares. Se observa que la etapa de transformación se forma más rápido que la etapa de recuperación rompiendo con el mecanismo sincronizado; ya que una celda vacía que experimenta la transición de fase  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  puede ser ocupada por una molécula de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  o de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , la cual de nuevo reconstruye rápidamente hacia la fase  $1 \times 1$  por medio de procesos de entrapamientos y de nucleaciones. Las moléculas pueden desorber o difundir de la fase  $1 \times 1$ , creando nuevas celdas vacías, en donde puede disociar el  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y formarse nuevos frentes de reacción, mientras que los frentes de reacción anteriores no se han extinguido completamente. Mientras que si las velocidades de la transición de fase

disminuyen, los periodos de las oscilaciones son más grandes: debido a que los procesos de nucleación y de entrapamientos se crean lentamente en la superficie, por tanto la etapa de transformación tarda en formarse.

Por otra parte, cuando la transformación  $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$  tiene un valor aproximado de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , se observan oscilaciones libres. Si este valor disminuye, las oscilaciones libres declinan a favor en un comportamiento irregular: esto debido a que la fase  $1 \times 1$  no tiene la suficiente fuerza para reconstruir hacia la fase hex, la etapa de recuperación no se forma completamente para mantener estable el mecanismo sincronizado. Además, si la velocidad de transición de fase aumenta, los periodos de las oscilaciones son más pequeños, y si dicha velocidad continúa en aumento, aparecen oscilaciones irregulares.

### 6.3.7 Efecto del tamaño de red

El efecto del tamaño de red en los comportamientos oscilatorios y espaciales, es similar al descrito en el capítulo 5, sección 5.3.6. Esto es, cuando las oscilaciones libres declinan en favor de oscilaciones irregulares, amortiguadas o moduladas, entonces los patrones celulares decaen en patrones turbulentos.

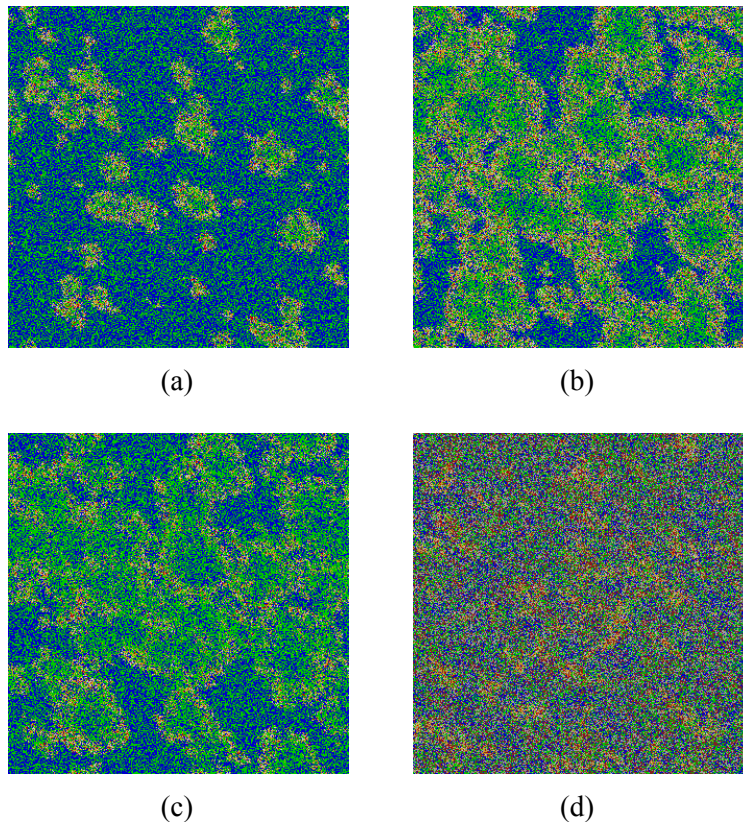


Figura 6.12. Formación de diferentes patrones durante la simulación en una red de  $1024 \times 1024$  celdas: (a) patrones celulares a 35 s, (b) crecimiento de esas células y colisión entre ellas a 45 s, (c) formación de patrones turbulentos a 100 s y (d) el comportamiento turbulento se mantiene a 300 s. La designación del color de las áreas es el mismo de la figura 6.4.

Los patrones espaciales más claros que se obtienen son cuando las simulaciones se realizan en redes grandes, es decir, de  $512 \times 512$  celdas o más. La figura 6.12 muestra la formación de estructuras celulares que lentamente se transforma en un régimen turbulento, estas figuras corresponden al patrón temporal de la figura 6.5. Es importante mencionar, que en pequeñas redes ( $64 \times 64$  celdas o menos) las oscilaciones no tienen buena definición, pero en redes intermedias ( $128 \times 128$  y  $256 \times 256$  celdas) las oscilaciones se observan con claridad. Las oscilaciones libres, en redes grandes, son de bastante calidad, pero se obtienen siempre y cuando los valores de las velocidades de difusión de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  sean relativamente altas, como fue explicado la sección 6.3.2.

Como se mencionó en el capítulo 3, sección 3.2.5, es importante notar que la escala de las longitudes de los patrones observados en las simulaciones y en los experimentos son muy diferentes. En las simulaciones una red de 1024 celdas equivale a una longitud real de  $\approx 0.28 \mu\text{m}$ , mientras que el tamaño de las fotografías de los patrones observados en los experimentos de la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100) están entre 300 y 500  $\mu\text{m}$  [8,17,20]. En esta reacción se ha reportado la formación de patrones turbulentos [8,20], semejantes a los encontrados en las simulaciones. También se describió en este capítulo que en las simulaciones se obtuvieron patrones tipo burbuja, los cuales han sido observados experimentalmente en la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(110), en el cual el tamaño de las fotografías tomadas del sistema es de 30  $\mu\text{m}$  [21]. En las simulaciones no se han observado otros tipos de patrones, aunque los reportes experimentales indican la formación de ondas paralelas y espirales en la reacción de NO+CO en Pt(100) [8,20].

### 6.3.8 Influencia de la temperatura

Finalmente, se estudia el efecto de la temperatura en el sistema. Las simulaciones muestran que al haber un aumento en la temperatura el periodo de las oscilaciones disminuye. Estos resultados están de acuerdo a las observaciones experimentales para el mismo sistema: (i) Vesper e Imbihl han observado que la frecuencia de las oscilaciones aumenta cuando la temperatura aumenta en el intervalo de temperatura entre 470 y 490 K [8]; (ii) Fink *et al.* encontraron que el periodo de las oscilaciones aumenta cuando hay un aumento en la temperatura del sistema, cabe señalar que en ese trabajo los experimentos se hicieron a  $T < 470 \text{ K}$  y la medición de los periodos se llevó a cabo en oscilaciones amortiguadas [2].

Este comportamiento puede aparecer en la reacción NO+CO sobre la superficie de Pt(100), debido a que al aumentar la temperatura en el sistema la velocidad de adsorción de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disminuyen muy poco, lo cual es insignificante en el comportamiento del sistema, ya que esas velocidades dependen de las presiones parciales de las moléculas en la fase gas. Mientras que las otras velocidades aumentan drásticamente, a excepción de las velocidades de difusión, nucleación y entrapamiento, las cuales, en las simulaciones, no dependen de la temperatura. Por lo tanto, el comportamiento del sistema es más dinámico, es decir, tanto las velocidades de desorción de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  aumentan así como también lo hace la velocidad de disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , y como fue descrito en las secciones 6.3.3 y 6.3.4, al haber un aumento en las velocidades de esos procesos, los periodos de las oscilaciones se hacen más pequeños. La figura 6.13 muestra el cambio que presentan las oscilaciones, con sus respectivos espectros de frecuencia; cuando



la temperatura aumenta se puede observar que la frecuencia aumenta notablemente, por lo tanto los periodos de las oscilaciones disminuyen.

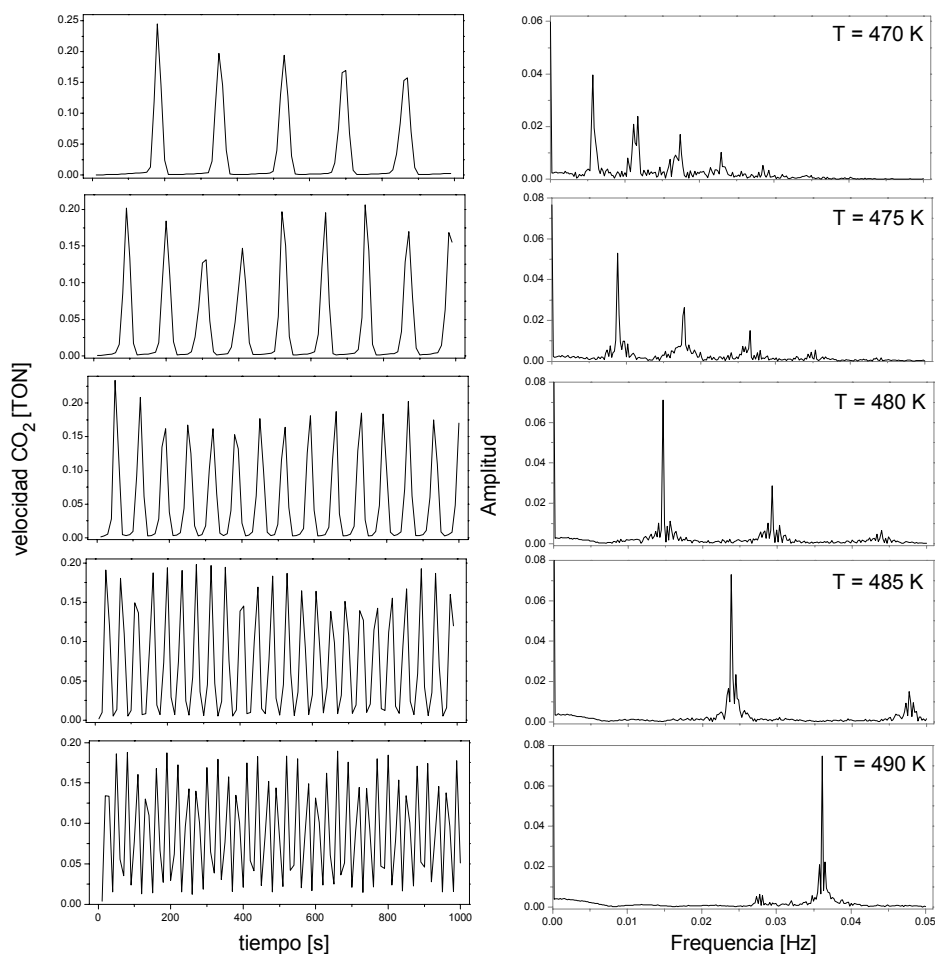


Figura 6.13. Oscilaciones libres con sus correspondiente espectro de frecuencias a diferentes temperaturas. Cada espectro de frecuencia fue calculado a 5000 s. Las oscilaciones se muestran hasta 1000 s. Las constantes de velocidad son:  $W_{\text{difCO}} = W_{\text{difNO}} = 50 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ . Tamaño de las redes:  $512 \times 512$  celdas.

La figura 6.14 muestra la dependencia de los periodos de las oscilaciones con respecto a la temperatura: (a) resultados de las simulaciones realizadas en el trabajo en el intervalo de 470 a 490 K, (b) y (c) resultados experimentales a diferentes temperaturas. Tanto los resultados experimentales a temperaturas altas (figura 6.14(b)) como los obtenidos en las simulaciones muestran la formación de oscilaciones libres, las cuales se generan a partir de un mecanismo sincronizado, pero ambos resultados presentan diferencias en la formación de tal mecanismo. El mecanismo sincronizado observado en los experimentos, se forman a partir de un acoplamiento entre la fase gas y la superficie [8,20]. Mientras que el mecanismo observado durante las simulaciones se activa principalmente por la difusión de las especies adsorbidas sobre la superficie, por tanto no depende de la presión de los

reactantes en la fase gas. Con estas consideraciones, los resultados de las simulaciones son satisfactorios cualitativamente con las observaciones experimentales.

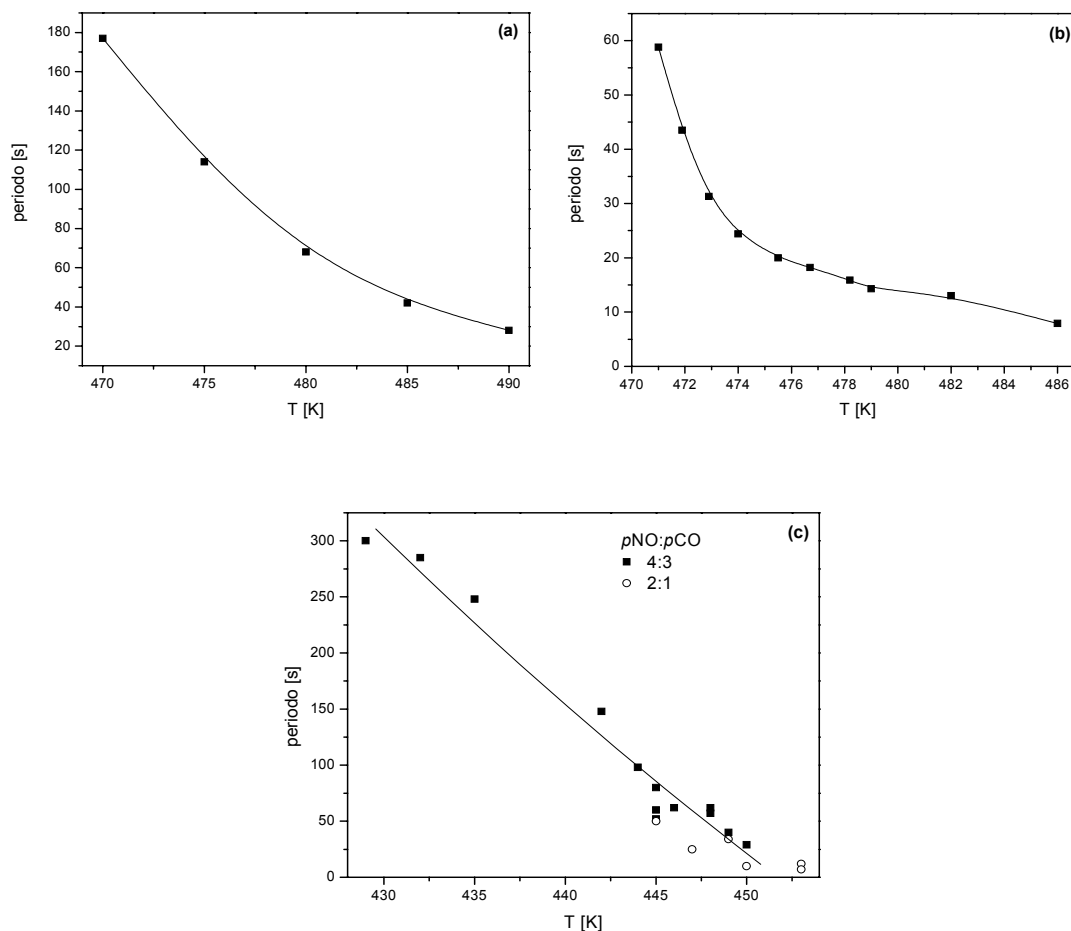


Figura 6.14. Dependencia del periodo de las oscilaciones con respecto a la temperatura. (a) Resultados de las simulaciones, las constantes de velocidad son:  $W_{\text{difCO}} = W_{\text{difNO}} = 50 \text{ s}^{-1}$ ;  $W_{\text{H} \rightarrow \text{S}} = 0.015 \text{ s}^{-1}$ . Tamaño de las redes:  $512 \times 512$  celdas. (b) Resultados experimentales extraídos de las referencias [8] y [20] a una  $p_{\text{CO}} = p_{\text{NO}} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . (c) Resultados experimentales extraídos de la referencia [2] a una  $p_{\text{CO}}:p_{\text{NO}} = 4:3$ , con una  $P_{\text{T}} = p_{\text{CO}} + p_{\text{NO}} = 7.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ; y a una  $p_{\text{CO}}:p_{\text{NO}} = 2:1$ , con una  $P_{\text{T}} = p_{\text{CO}} + p_{\text{NO}} = 9.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$

## 6.4 Conclusiones

En este capítulo se han estudiado por simulaciones de DMC los tipos de comportamientos oscilatorios que presenta la reacción  $\text{NO} + \text{CO}$  sobre una superficie de  $\text{Pt}(100)$  en un intervalo de temperatura relativamente alto y a condiciones de UHV, bajo la hipótesis de que la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  no solamente procede a través del paso de reacción clásico  $\text{N}_{(\text{ads})} + \text{N}_{(\text{ads})}$ , sino que también está involucrado un complejo intermediario del tipo  $(\text{N}-\text{NO})^*$ , sugerido a partir de los estudios llevados a cabo para la misma reacción en la

superficie de Rh(111). Además, en el estudio se han incluido otras relevantes observaciones experimentales, en donde la velocidad de disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumenta por la presencia de celdas vacías y de átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  (efecto de la formación de islas de  $\text{N}_{(\text{ads})}$ ) que se encuentren como nn, mientras que esta velocidad disminuye por la presencia de moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  a nn.

El principal resultado del presente análisis es la manifestación de oscilaciones libres asociadas con la formación de patrones espaciales tipo células o burbujas.

Se investigaron en detalle los efectos de los principales procesos en el sistema: difusión y desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ , producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  a través de la formación del intermediario (N-NO)\* y por la clásica recombinación  $\text{N}_{(\text{ads})} + \text{N}_{(\text{ads})}$ , transiciones de fase y el comportamiento del periodo oscilatorio con respecto a los cambios de la temperatura, con los siguientes resultados:

- a) Las Oscilaciones libres únicamente pueden ser observadas si en el sistema se crea un mecanismo sincronizado y además se forman patrones espaciales tipo células. Por otra parte, cuando se observan oscilaciones irregulares, moduladas o amortiguadas, el mecanismo sincronizado siempre se destruye y las estructuras celulares declinan en comportamientos turbulentos, los cuales se mantienen indefinidamente. En los resultados experimentales, los comportamientos oscilatorios son asociados a la formación de patrones espaciales [17], como en estos casos.
- b) En redes grandes ( $512 \times 512$  celdas o más), las oscilaciones libres aparecen si las constantes de velocidad de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  son un poco altas ( $30 \text{ s}^{-1}$  o más), si el valor de las velocidades aumenta los periodos de las oscilaciones libres llegan a ser más grandes, el mismo efecto se observa si el valor de la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  es más grande que el valor de la difusión de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$ .
- c) Tanto la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  como la de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tienen la misma importancia, porque si alguno de estos procesos no es tomado en cuenta, ningún tipo de comportamiento oscilatorio se observa en el sistema.
- d) Las Oscilaciones moduladas aparecen cuando la velocidad de difusión de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  es más grande que la velocidad de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , debido a que la probabilidad del proceso de disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumenta.
- e) Para que las oscilaciones libres puedan ser observadas las velocidades de desorción del  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  deben ser bastante bajas, cuando las velocidades aumentan a un valor intermedio, entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , los periodos de las oscilaciones llegan a ser regulares para velocidades de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  de  $50 \text{ s}^{-1}$ , pero si el valor de la difusión de ambas moléculas es baja ( $10 \text{ s}^{-1}$ ), entonces se observan oscilaciones amortiguadas. Ahora, cuando las velocidades de desorción de las dos especies continúan en aumento se generan oscilaciones irregulares.
- f) Cuando la velocidad inicial de la disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumenta, los periodos de las oscilaciones son más pequeños, si esta velocidad continúa aumentando, se observan oscilaciones moduladas siempre y cuando la difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  tengan un valor alto. Si las velocidades de difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disminuyen, los

periodos de las oscilaciones son más grandes. El efecto de la formación de las islas de  $N_{(ads)}$  es de poca importancia en el comportamiento del sistema, tal vez porque las pequeñas islas únicamente se forman debido a la dinámica de la reacción. Sin embargo, la inhibición de la disociación de  $NO_{(ads)}$  por la presencia de moléculas de  $CO_{(ads)}$  y  $NO_{(ads)}$  es de crucial importancia, debido a que este efecto es el responsable de la formación de islas de  $(CO/NO)_{(ads)}$ , el cual es esencial en la aparición de diferentes fenómenos oscilatorios en el sistema.

- g) Con la eliminación del paso de recombinación  $N_{(ads)}+N_{(ads)}$ , todos los fenómenos oscilatorios y patrones espaciales pueden seguirse observando en el sistema. Mientras que si el complejo intermediario  $(N-NO)^*$  es cancelado, el sistema presenta únicamente oscilaciones amortiguadas y patrones turbulentos. Por lo tanto, el complejo  $(N-NO)^*$  es la vía más importante para producir  $N_{2(gas)}$ .
- h) Cuando la temperatura aumenta en el sistema, la frecuencia de las oscilaciones también aumenta (el periodo de las oscilaciones disminuye), lo que está en concordancia con las observaciones experimentales.

En resumen, se ha desarrollado un modelo en el cual se incluyen los principales pasos de reacción en la reducción de NO por CO sobre una superficie de Pt(100). Este modelo expone muchas características observadas en reacciones catalíticas sobre este monocristal e inclusive sobre otros tipos de superficies monocristalinas. Todos los ingredientes que se han incorporado en el estudio están en acuerdo con las observaciones experimentales.

## 6.5 Bibliografía

- [1] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl. Surf. Sci. **251**, 985 (1991).  
[2] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl. J. Chem. Phys. **95**, 2109 (1991).  
[3] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R. Bassett, R. Imbihl, G. Ertl. Surf. Sci. **245**, 96 (1991).  
[4] R. Imbihl, Th. Fink, K. Krischer. J. Chem. Phys. **96**, 6236 (1992).  
[5] H. J. Borg, J. F. C.-J. M. Reijerse, R. A. van Santen, J. W. Niemantsverdriet. J. Chem. Phys. **101**, 10052 (1994).  
[6] F. Zaera, C. S. Gopinath. Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 646 (2003).  
[7] L. A. Avalos, V. Bustos, R. Uñac, F. Zaera, G. Zgrablich. J. Mol. Catal. A. **228**, 89 (2005).  
[8] G. Veser, R. Imbihl. J. Chem. Phys. **100**, 8483 (1994); **100**, 8492 (1994).  
[9] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King. J. Chem. Phys. **104**, 3810 (1996).  
[10] A. Hopkinson, J. M. Bradley, X. C. Guo, D. A. King. Phys. Rev. Lett. **71**, 1597 (1993).  
[11] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig. J. Chem. Phys. **83**, 1578 (1985).  
[12] Y. Y. Yeo, C. E. Wartnaby, D. A. King. Science. **268**, 1731 (1995).  
[13] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, G. Ertl. Surf. Sci. Lett. **121**, L553 (1982).  
[14] T. E. Jackman, K. Griffiths, J. A. Davies, P. R. Norton. J. Chem. Phys. **79**, 3529 (1983).

- [15] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* **108**, 5921 (1998).
- [16] V. P. Zhdanov. *J. Chem. Phys.* **110**, 8748 (1999).
- [17] G. Vesper, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **96**, 7155 (1992).
- [18] J. Ross, M. O. Vlad. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 51 (1999).
- [19] N. Khrustova, G. Vesper, A. Mikhailov, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3564 (1995).
- [20] G. Vesper, F. Mertens, A. S. Mikhailov, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 935 (1993).
- [21] K. C. Rose, D. Battogtokh, A. Mikhailov, R. Imbihl, W. Engel, A. M. Bradshaw. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3582 (1996).



## Conclusiones generales y perspectivas

Antes de dar las conclusiones y las perspectivas del trabajo de tesis se presenta un cuadro sinóptico, en el cual se muestra un resumen de los resultados obtenidos en los capítulos 3, 4, 5 y 6, incluyendo únicamente los tipos de oscilaciones y patrones espaciales que se encontraron al realizar simulaciones de tipo DMC por medio del modelo HS a la reacción  $\text{CO}+\text{O}_2$  sobre la superficie de  $\text{Pt}(100)$  y las diferentes adaptaciones de éste a la reacción  $\text{NO}+\text{CO}$  en la misma superficie.

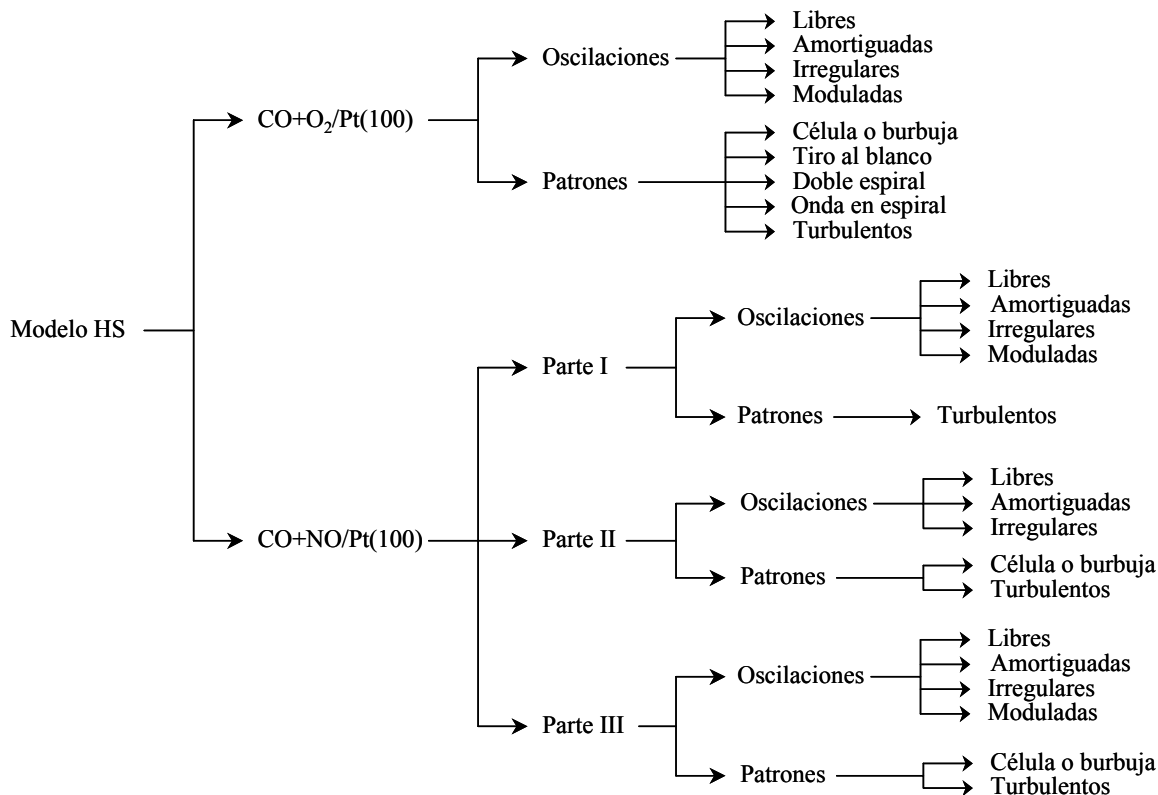


Figura 1. Cuadro sinóptico que muestra los diferentes comportamientos oscilatorios y espaciales durante las reacciones  $\text{CO}+\text{O}_2$  y  $\text{NO}+\text{CO}$  en  $\text{Pt}(100)$ .

## Conclusiones generales

De acuerdo a los resultados obtenidos en los capítulos 3, 4, 5 y 6 se ha cumplido con los objetivos propuestos en el capítulo 1, los cuales están basados a partir de una hipótesis surgida a partir de las observaciones realizadas en la reacción de reducción de  $\text{NO}$  por  $\text{CO}$  sobre la superficie de  $\text{Rh}(111)$ . Como puede ser observado en las tablas 3.1, 4.1, 5.1 y 6.1, el valor de los parámetros ( $p_i$ ,  $S_0$ ,  $\nu$  y  $E_a$ ) utilizados en las simulaciones están en concordancia con los valores de los parámetros reportados experimentalmente. Las conclusiones más importantes de los resultados de los capítulos 3, 4, 5 y 6 se explican a continuación.

1. En el capítulo 3 se ha estudiado la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100) por simulaciones de DMC, con el fin de reproducir el modelo HS, el cual fue propuesto por Gelten *et al.* [1] para el mismo sistema. En tal capítulo los resultados muestran que la reacción presenta una gran variedad de comportamientos tanto temporales como espaciales. Las oscilaciones cinéticas que se observan son: libres, irregulares, amortiguadas y moduladas. Mientras que los patrones espaciales obtenidos son: células o burbujas, tiros al blanco, dobles espirales, ondas en espiral y turbulentos.

Durante la formación de oscilaciones libres la superficie muestra la creación de patrones celulares y se encuentran acompañados por un mecanismo sincronizado el cual aparece por las STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$ . Cuando la sincronización superficial se rompe las oscilaciones libres declinan en fenómenos irregulares, amortiguados y modulados, mientras que los patrones tipo burbuja decaen, por lo general, en tiros al blanco, espirales dobles, ondas en espiral y en turbulencias. Siendo éstos últimos los que predominan en el transcurso de la reacción.

En el estudio se ha observado que los procesos principales que dominan en el sistema para que aparezca toda esa gama de fenómenos complejos son:

- a) Difusión de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ : un aumento en esta velocidad ocasiona un aumento en el periodo de las oscilaciones libres.
- b) Desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ : el aumento en la constante de velocidad provoca que el periodo de las oscilaciones disminuya y si el aumento continúa las oscilaciones libres decaen en oscilaciones amortiguadas.
- c) Efectos de transición de fase: un aumento en la reconstrucción hex  $\rightarrow 1 \times 1$  garantiza la desaparición de oscilaciones libres y la aparición de patrones tipo burbujas, tiros al blanco, espirales dobles, ondas en espiral y turbulentos.
- d) Efecto de la  $p\text{CO}$ : una disminución en el valor ocasiona la formación de oscilaciones amortiguadas y patrones celulares, tiros al blanco, dobles espiral, ondas en espiral y turbulentos. Al disminuir aún más el valor de la  $p\text{CO}$  el sistema muestra la creación de oscilaciones moduladas acompañadas por estructuras turbulentas.

Con estos hechos se puede asegurar que los tres primeros puntos de los objetivos particulares planteados en el capítulo 1 se han cumplido satisfactoriamente.

2. En los capítulos 4, 5 y 6 se ha llevado a cabo el análisis de la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100). El mecanismo de reacción de este sistema ha sido modificado de acuerdo a las recientes evidencias experimentales encontradas para la misma reacción sobre la superficie de Rh(111), en donde la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  no solamente ocurre por el paso clásico de reacción  $\text{N}_{(\text{ads})} + \text{N}_{(\text{ads})}$ , sino que también a través de la formación de una especie intermediaria (N-NO)\*.

En las primeras simulaciones (capítulo 4 y 5) se considera que el único paso de reacción responsable de la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  es el complejo intermediario (N-NO)\*. Mientras que en el capítulo 6 se plantea que además de la especie intermediaria (N-NO)\*, toma parte el paso de recombinación  $\text{N}_{(\text{ads})} + \text{N}_{(\text{ads})}$  en la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ . También, en el último capítulo se incluye que la velocidad de disociación del  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  aumenta por la presencia de celdas vacías y por átomos de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  (efecto de la formación de islas de  $\text{N}_{(\text{ads})}$ ) que se encuentren como nn, mientras que esta velocidad disminuye



por la presencia de moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  a nn (efecto de la formación de islas de  $(\text{CO}/\text{NO})_{(\text{ads})}$ -  $1 \times 1$ ).

Con los resultados obtenidos en estos tres capítulos de manera general se puede concluir que:

- a) El sistema presenta oscilaciones libres acompañadas por patrones tipo células o burbujas, siempre y cuando se forme un mecanismo sincronizado sobre la superficie, el cual es activado por las STP hex  $\rightleftharpoons 1 \times 1$ .
- b) Cuando el mecanismo sincronizado se rompe, las oscilaciones libres decaen en comportamientos irregulares, amortiguados y modulados. Mientras que los patrones celulares se transforman en estructuras turbulentas.
- c) Un aumento en las constantes de velocidad de los procesos de difusión de las moléculas de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  garantiza un aumento en el periodo de las oscilaciones libres.
- d) Un aumento en el valor de las constantes de velocidad de los procesos de desorción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$  y  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  disminuye el periodo de las oscilaciones libres, si el valor continúa en aumento las oscilaciones libres declinan en comportamientos irregulares y amortiguadas.
- e) El sistema presenta oscilaciones moduladas (capítulos 4 y 6) siempre y cuando la constante de velocidad de la disociación de  $\text{NO}_{(\text{ads})}$  sea mayor a la de la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$ .
- f) El efecto de las islas de  $\text{N}_{(\text{ads})}$  no presentan importancia en el comportamiento del sistema, debido a que no ocasionan cambios significativos en éste, mientras que las islas de  $(\text{CO}/\text{NO})_{(\text{ads})}$  son de mucha importancia en los cambios que muestra el mismo (capítulo 6).
- g) La formación de la especie intermediaria (N-NO)\* es crucial para que en el sistema se puedan observar todos los fenómenos antes descritos. Mientras que éstos no son obtenidos cuando únicamente se considera el paso de reacción  $\text{N}_{(\text{ads})} + \text{N}_{(\text{ads})}$  en la producción de  $\text{N}_{2(\text{gas})}$  (capítulo 6).
- h) Un hecho acorde a las experiencias es el aumento de las frecuencias (disminución de los periodos) de las oscilaciones libres cuando hay un aumento en la temperatura del sistema (capítulo 6).

Con los comentarios anteriores se ha cumplido con los objetivos particulares 4, 5 y 6, así como también, se ha logrado con satisfacción cumplir con el objetivo general que ha sido propuesto para el presente trabajo.

## Perspectivas

En el capítulo 1 fue mencionado que la reacción de reducción de NO por CO sobre la superficie de Pt(100) en el intervalo de temperatura de 470 a 490 K presenta una rica variedad de patrones tanto temporales como espaciales. Un punto muy importante que se ha observado experimentalmente es que esta reacción muestra un escenario de Feigenbaum cerca de  $T = 490 \text{ K}$ , con esta evidencia se estableció que la reacción presenta una ruta caótica [2-7].

En el trabajo de tesis, no se han estudiado las condiciones necesarias para encontrar y caracterizar una vía al caos. Una de las perspectivas que se tienen con el modelo y haciendo simulaciones de DMC es encontrar dicha ruta. Esto podría ser viable a temperaturas mayores a 490 K, debido a que como fue expuesto en el capítulo 6, las simulaciones se realizaron hasta una  $T = 490$  K, observándose que el periodo de las oscilaciones disminuye cuando se eleva la temperatura, pero los cuestionamientos que surgen de ello son ¿qué ocurre con los periodos si aumenta aún más la temperatura?, ¿las oscilaciones se tornan irregulares o amortiguadas?, ¿desaparecerán las oscilaciones? o ¿se formará una duplicidad de periodo arriba de 490 K, es decir, un escenario de Feigenbaum? Si esto último es cierto, entonces el sistema presentaría oscilaciones con dos frecuencias diferentes asociadas y si se calcula el espacio de las fases ¿qué forma tendría el atractor? [8]. En este momento no se pueden predecir tales cuestiones, pero sería muy interesante saber si con el modelo empleado hasta estos momentos podría ser posible encontrar el comportamiento de la ruta caótica.

Por otra parte, un proyecto que se tiene a futuro, es emplear el mecanismo alternativo de la reacción de NO+CO sobre la superficie de Pt(100) pero a bajas temperaturas, esto es a  $T \lesssim 415$  K, en donde las oscilaciones se producen exclusivamente en el arreglo  $1 \times 1$  [9] (ver capítulo 1), es decir, se harían simulaciones con el modelo en una red cuadrada y buscar bajo que condiciones de reacción se producen los fenómenos oscilatorios. También, otro estudio que se hará a tales temperaturas es la caracterización de los patrones que se forman durante el fenómeno llamado “explosión de la superficie”, el cual hasta estos momentos únicamente ha sido estudiado por medio de ecuaciones no lineales aplicando la aproximación de MF [9].

Debido a que el mecanismo alternativo de reacción fue encontrado por experimentos realizados en la reacción de NO+CO en Rh(111), otra perspectiva que se tiene es realizar simulaciones de DMC adaptando el modelo a ese sistema, en este caso se utilizaría una red de geometría hexagonal, ya que las superficies de metales nobles que tienen un plano (111) presentan tal arreglo, como en el caso de Rh(111).

Otras perspectivas que se tienen es aplicar el modelo a otras reacciones que han mostrado la aparición de oscilaciones y patrones espaciales a condiciones de UHV [4], por ejemplo a las reacciones de reducción de NO por agentes como el  $H_2$  y  $NH_3$ .

## Bibliografía

- [1] R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* **108**, 5921 (1998).
- [2] G. Veser, F. Mertens, A. S. Mikhailov, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 935 (1993).
- [3] G. Veser, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **100**, 8483 (1994); **100**, 8492 (1994).
- [4] R. Imbihl, G. Ertl. *Chem. Rev.* **95**, 697 (1995).
- [5] N. Khrustova, G. Veser, A. Mikhailov, R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3564 (1995).
- [6] N. Khrustova, A. Mikhailov, R. Imbihl. *J. Chem. Phys.* **107**, 2096 (1997).
- [7] O. Kortlüke, V. N. Kuzovkov, W. von Niessen. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2164 (1998).
- [8] R. C. Hilborn. *Chaos and nonlinear dynamics*. Oxford University Press. 1994.
- [9] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl, G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **95**, 2109 (1991).

# Apéndice A

## Deducción de la Ecuación Maestra

Este apéndice tiene como propósito dar un pequeño resumen de los conceptos más importantes de la aplicación de la mecánica estadística en sistemas fuera del equilibrio, en particular, en sistemas en donde se puede desarrollar procesos estocásticos, teniendo como fin la deducción analítica de la ecuación maestra.

### A.1 Introducción

La mecánica estadística de sistemas fuera del equilibrio intenta describir la evolución temporal de la distribución de probabilidad  $P_t(j)$ , en contraste con la mecánica estadística de sistemas en equilibrio, cuya distribución de probabilidad de los estados accesible,  $j$ , viene dada por

$$P_{eq}(j) \sim e^{-\beta H(j)}$$

donde  $\beta = 1/k_B T$  y  $H(j)$  es el hamiltoniano microscópico del sistema.

Además la mecánica estadística fuera del equilibrio hace uso de la teoría matemática de los **procesos estocásticos**.

Así como una variable aleatoria  $\hat{x}$  toma valores en forma impredecible dentro de un conjunto de valores posibles, cuando este conjunto de posibles resultados cambia con un parámetro, por ejemplo  $t$ , entonces se tiene una función aleatoria  $\hat{x}(t)$ , o en otras palabras, un proceso estocástico. En forma más general, un proceso estocástico puede ponerse como una función  $f$  de una variable aleatoria  $\hat{x}$  y de un parámetro (o más)  $t$ :

$$\hat{y} = f(\hat{x}, t) \tag{A.1}$$

en donde  $\hat{\phantom{x}}$  representa una variable o función aleatoria y la variable sin  $\hat{\phantom{x}}$  representa el “valor” que toma.

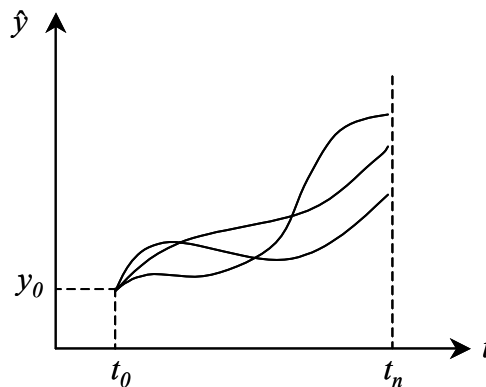


Figura A.1

La figura A.1 representa tres posibles “realizaciones” del proceso  $\hat{y}(t)$ , cuando éste arranca del valor  $y_0$  al “tiempo”  $t = t_0$ . En la figura el proceso  $\hat{y}(t)$  puede tomar cualquier trayectoria y es imposible predecir su dirección.

Para entender los procesos estocásticos en sistemas fuera del equilibrio, es necesario resumir algunos conceptos probabilísticos importantes.

Los posibles resultados de una variable aleatoria  $\hat{x}$  ocurren de acuerdo a una distribución de probabilidad  $P(x)$ , de manera que  $P(x)dx$  es la probabilidad de que  $\hat{x}$  tome un valor en el intervalo  $(x, x+dx)$ . Así  $P(x)$  está normalizado de tal forma que

$$\int_a^b P(x)dx = 1 \quad (\text{A.2})$$

donde  $(a, b)$  es el intervalo de los posibles valores de  $\hat{x}$ . El promedio de cualquier función de  $\hat{x}$ ,  $f(\hat{x})$  viene dado por:

$$\langle f(\hat{x}) \rangle = \int_a^b f(x)P(x)dx \quad (\text{A.3})$$

Para un proceso estocástico  $\hat{y}(t)$  se tiene una distribución de probabilidades para cada  $t$ . En particular se puede definir la **probabilidad conjunta** de que  $\hat{y}(t)$  tome un valor en el intervalo  $(y_1, y_1 + dy_1)$  al tiempo  $t_1$ , un valor en  $(y_2, y_2 + dy_2)$  al tiempo  $t_2, \dots$ , y un valor en  $(y_n, y_n + dy_n)$  al tiempo  $t_n$  como:

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_1 dy_2 \dots dy_n \quad (\text{A.4})$$

con las propiedades:

- a)  $P_n \geq 0$
- b)  $P_n$  es invariante entre permutaciones de pares
- c)  $\int P_n dy_n = P_{n-1} \quad ; \quad \int P_1 dy_1 = 1$

Esta probabilidad permite calcular

$$\langle \hat{y}(t_1)\hat{y}(t_2)\dots\hat{y}(t_n) \rangle = \int \dots \int y_1 y_2 \dots y_n P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) dy_1 dy_2 \dots dy_n \quad (\text{A.5})$$

otra cantidad importante es la **probabilidad condicional** de que ocurra

$$\hat{y}(t_1) \in (y_1, y_1 + dy_1), \hat{y}(t_2) \in (y_2, y_2 + dy_2), \dots, \hat{y}(t_n) \in (y_n, y_n + dy_n)$$

dado que haya ocurrido

$$\hat{y}(t_{n+1}) = y_{n+1}, \hat{y}(t_{n+2}) = y_{n+2}, \dots, \hat{y}(t_{n+m}) = y_{n+m}$$

definida por:

$$P_{n/m}(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n | y_{n+1}, t_{n+1}; \dots; y_{n+m}, t_{n+m}) = \frac{P_{n+m}(y_1, t_1; \dots; y_{n+m}, t_{n+m})}{P_m(y_{n+1}, t_{n+1}; \dots; y_{n+m}, t_{n+m})} \quad (\text{A.6})$$

Finalmente, es importante el concepto de **independencia estadística**: los valores de  $\hat{y}(t)$  a dos tiempos diferentes son independientes si:

$$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = P_1(y_1, t_1)P_1(y_2, t_2) \quad (\text{A.7})$$

Una clase importante de procesos estocásticos (por su ocurrencia en procesos físicos) son los procesos de Markov, los cuales se estudian a continuación.

## A.2 Procesos de Markov

Para un proceso estocástico  $\hat{y}(t)$ , la probabilidad condicional  $P(y_2, t_2 | y_1, t_1)$  es también llamada **probabilidad de transición**. Por la definición de probabilidad condicional (A.6), se tiene que:

$$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = P_1(y_1, t_1)P(y_2, t_2 | y_1, t_1) \quad (\text{A.8})$$

$\hat{y}(t)$  se define como un proceso de Markov, si para todo conjunto de tiempos sucesivos  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$  se cumple que:

$$P_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) = P_1(y_1, t_1)P_{n-1}(y_2, t_2; \dots; y_n, t_n | y_1, t_1) = P_1(y_1, t_1)P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1} | y_1, t_1) \dots P(y_2, t_2 | y_1, t_1) \quad (\text{A.9})$$

Esto significa que la evolución de  $\hat{y}(t)$  “no depende de la historia” del sistema y que queda completamente determinada conociendo las probabilidades

$$P_1(y_1, t_1) \quad \text{y} \quad P(y_2, t_2 | y_1, t_1)$$

Escribiendo la ecuación (A.9) para  $n = 3$  e integrando sobre  $y_2$  queda como:

$$\begin{aligned} \int dy_2 P_3(y_1, t_1, y_2, t_2, y_3, t_3) &= P_2(y_1, t_1, y_3, t_3) \\ &= P_1(y_1, t_1)P(y_3, t_3 | y_1, t_1) \\ &= \int dy_2 P_1(y_1, t_1)P(y_3, t_3 | y_2, t_2)P(y_2, t_2 | y_1, t_1) \end{aligned}$$

desarrollando para la identidad  $t_1 < t_2 < t_3$  se obtiene la ecuación de **Chapman-Kolmogorov**

$$P(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int dy_2 P(y_3, t_3 | y_2, t_2)P(y_2, t_2 | y_1, t_1) \quad (\text{A.10})$$

Así todo par de funciones  $P_1(y_1, t_1)$  y  $P(y_2, t_2 | y_1, t_1)$  que satisfacen la ecuación (A.10) y simultáneamente la ecuación

$$P_1(y_2, t_2) = \int dy_1 P_1(y_1, t_1) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) \quad (\text{A.11})$$

definen un **proceso de Markov**.

### A.3 Ecuación Maestra

Si se considera un proceso de Markov  $y(t)$  se cumple con la ecuación de Chapman-Kolmogorov (A.10). Ahora ¿que ocurre para  $t_3 = t_2 + \delta t$  cuando  $\delta t \rightarrow 0$ ?. Por un lado,  $P(y_3, t_3 | y_2, t_2) = \delta(y_3 - y_2)$ , por otro lado, la probabilidad para que ocurra una transición en un tiempo muy pequeño  $\delta t$  debe ser proporcional a  $\delta t$ , es decir  $W(y_3 | y_2) \delta t$ . En donde  $W$  es en realidad una “velocidad de transición” y por lo tanto depende de la escala de tiempo, en general no está normalizada a 1, sino que:

$$A(y_2) = \int W(y_3 | y_2) dy_3 \quad (\text{A.12})$$

con esto se puede poner que:

$$P(y_3, t_2 + \delta t | y_2, t_2) = \delta(y_3 - y_2) [1 - A(y_2) \delta t] + \delta t W(y_3 | y_2) + o(\delta t^2) \quad (\text{A.13})$$

sustituyendo la ecuación (A.13) en la ecuación de Chapman-Kolmogorov (A.10) y deprecando los términos de  $o(\delta t^2)$ , se tiene

$$\begin{aligned} P(y_3, t_2 + \delta t | y_1, t_1) &= \int P(y_3, t_2 + \delta t | y_2, t_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2 \\ &= [1 - A(y_3) \delta t] P(y_3, t_2 | y_1, t_1) + \delta t \int W(y_3 | y_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2 \\ &= P(y_3, t_2 | y_1, t_1) - \delta t \int W(y_2 | y_3) P(y_3, t_2 | y_1, t_1) dy_2 + \\ &\quad \delta t \int W(y_3 | y_2) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2 \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

acomodando términos se puede escribir:

$$\begin{aligned} \frac{P(y_3, t_2 + \delta t | y_1, t_1) - P(y_3, t_2 | y_1, t_1)}{\delta t} = \\ \int [W(y_2 | y_3) P(y_2, t_2 | y_1, t_1) - W(y_2 | y_3) P(y_3, t_2 | y_1, t_1)] dy_2 \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

y en el límite  $\delta t \rightarrow 0$  se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} P(y, t | y_0, t_0) = \int [W(y | y') P(y', t' | y_0, t_0) - W(y' | y) P(y, t | y_0, t_0)] dy' \quad (\text{A.16})$$

que es la **ecuación maestra**, la cual describe la evolución temporal de la distribución de probabilidad en un proceso de Markov.

Se puede notar que si el proceso estocástico  $\hat{y}(t)$  corresponde a un sistema que evoluciona a través de **estados discretos** en vez de estados continuos, la ecuación (16) adopta la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} P_i(t) = \sum_j [W_{j \rightarrow i} P_j(t) - W_{i \rightarrow j} P_i(t)] \quad (\text{A.17})$$

donde  $W_{j \rightarrow i}$  es la probabilidad de transición por unidad de tiempo del estado  $j$  al estado  $i$ . Aquí el estado  $i$  de un sistema puede estar, en general, definido por un conjunto de valores correspondientes a sus grados de libertad:  $i = \{i_1, i_2, \dots, i_N\}$ . Por ejemplo, en el modelo de Ising del magnetismo, cada  $i_\alpha$  representaría el espín ( $\uparrow$  o  $\downarrow$ ) de cada celda. Por lo tanto, en realidad la ecuación (A.17) debe ser pensada como un conjunto de  $M$  ecuaciones acopladas (una para cada “estado”; en el modelo de Ising  $M = 2^N$ ). La ecuación (A.17) puede ser escrita en forma vectorial como:

$$\partial_t |P(t)\rangle = -L |P(t)\rangle \quad (\text{A.18})$$

donde  $L$  es el **operador de Liouville**, cuyos elementos matriciales son:

$$\langle i | L | j \rangle = -W_{ji} + \delta_{ji} \sum_k W_{jk} \quad (\text{A.19})$$

por lo tanto, la solución formal de la ecuación maestra viene dada por:

$$|P(t)\rangle = e^{-Lt} |P(0)\rangle \quad (\text{A.20})$$

donde  $|P(0)\rangle$  denota la distribución de probabilidad inicial del sistema. La solución requiere de la diagonalización del operador  $L$  (de  $M \times M$ ), lo que, salvo ejemplos muy sencillos, es prácticamente inviable.

Dado que en la ecuación maestra (A.17) el tiempo  $t$  aparece linealmente en la primera derivada, la ecuación no es invariante ante la transformación  $t \rightarrow -t$ , por lo que representa el **comportamiento irreversible** del sistema.

Esto hace que el operador de Liouville **no sea hermítico**, así sus autovalores no son necesariamente reales. Es más  $L$  puede tener autovalores complejos conjugados, que indican un comportamiento oscilatorio del sistema.

Por otra parte, cuando el sistema alcanza el equilibrio o un estado estacionario,  $P_i(t)$  debe ser independiente de  $t$  para todo  $i$ . Es decir, en el equilibrio la ecuación maestra (A.17) adopta la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} P_i(t) = 0 \quad (\text{A.21})$$

y esto se cumple si:

$$P_i^{eq}W_{i \rightarrow j} = P_j^{eq}W_{j \rightarrow i} \quad (\text{A.22})$$

lo cual se conoce como **principio de balance detallado** y expresa que en el equilibrio las transiciones de  $i \rightarrow j$  son tan frecuentes como las  $j \rightarrow i$ .

Ahora bien, para un sistema fuera del equilibrio, pero que evoluciona hacia él, y como las  $W_{i \rightarrow j}$  sólo dependen de las propiedades dinámicas microscópicas (las que no tienen que ser diferentes en el equilibrio que fuera de él), resulta razonable exigir que las  $W_{j \rightarrow i}$  cumplan con la ecuación (A.22), lo que ayuda a determinarlas. El principio de balance detallado es una condición suficiente, aunque no necesaria, para que el sistema evolucione hacia el equilibrio. Estos argumentos están basados en el **principio de regresión de Onsager**, el cual queda enunciado de la siguiente manera:

*“La relajación de una perturbación macroscópica de desequilibrio está gobernada por las mismas leyes que controlan la regresión de las fluctuaciones microscópicas espontáneas en un sistema en equilibrio”.*

En conclusión, resolviendo la ecuación maestra se puede entender como es la evolución en el tiempo de un sistema que se encuentra fuera del equilibrio. Lo que actualmente es una tarea imposible cuando se trata de sistemas demasiado grandes o complejos, como lo son en reacciones químicas.

## A.4 Bibliografía

1. H. S. Wio. An Introduction to Stochastic Processes and Nonequilibrium Statistical Physics. World Scientific, Singapore. 1994.
2. G. Zgrablich (Editor). Fundamentals and Applications of Complex Systems. Nueva Editorial Universitaria, San Luis, Argentina. 1999.
3. N. G. van Kampen. “Stochastic Processes in Physics and Chemistry”. Amsterdam: North-Holland. 1992.
4. H. Hinrichsen. Adv. in Phys. **49**, 815 (2000).



## Apéndice B

### Monte Carlo Dinámico

El apéndice muestra la deducción de uno de los métodos más utilizados en la literatura en la simulación de Monte Carlo Dinámico, en donde se resuelve el tiempo físico real proporcionado por la ecuación maestra.

#### B.1 Monte Carlo Dinámico

Para conocer la evolución temporal de un sistema fuera del equilibrio es necesario resolver la ecuación maestra (apéndice A), lo que es imposible para sistemas muy complejos como una reacción química. En vez de ello se puede reproducir numéricamente tal evolución con una simulación utilizando el método de Monte Carlo Dinámico. Para estudiar la evolución temporal de un sistema por simulación, es necesario conocer la relación del tiempo real transcurrido en un proceso y el número de pasos de Monte Carlo. Uno de los métodos más utilizados para conocer esta evolución es el “método de selección al azar”, el cual se explica a continuación.

Para desarrollar el método se hace uso de un ejemplo concreto: suponer un sistema como el de la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  sobre una superficie representada por una red de sitios. Un proceso  $i$  puede llevarse a cabo sobre la superficie con una velocidad de transición  $W_i$  por unidad de tiempo, por ejemplo: una molécula de CO de la fase gas puede adsorber sobre algún sitio de una red vacía de  $10 \times 10$  sitios con una velocidad de transición  $W_{\text{adsCO}}$ . Otros procesos que pueden ocurrir en el sistema son: desorción, difusión y reacción de  $\text{CO}_{(\text{ads})}$ , disociación de  $\text{O}_2$ , etc. Sea:

$$r = \sum_i W_i \quad (\text{B.1})$$

la suma de las velocidades de transición de todos los procesos posibles en el sistema, y sea

$$R = Nr \quad (\text{B.2})$$

la velocidad de transición total del sistema compuesto para  $N$  sitios.

Ahora, ¿Cuál es la probabilidad de que el sistema efectúe una transición en el intervalo de tiempo  $(t, t + dt)$ ?, es decir,  $P(t)dt$ ?

Esta probabilidad será igual a la: {probabilidad de que el sistema no efectúe ninguna transición entre 0 y  $t$ }  $\times$  {probabilidad de que el sistema efectúe una transición en  $dt$ }

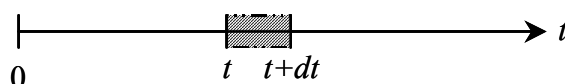


Figura B.1

Es decir:

probabilidad de que el sistema no efectúe ninguna transición entre 0 y  $t = P(t)$   
 probabilidad de que el sistema efectúe una transición en  $dt = Rdt$

$$P(t)dt = P(t) Rdt \tag{B.3}$$

Por otro lado para  $P(t)$  se puede escribir:

$$P(t) = P(t-dt) (1 - Rdt) \tag{B.4}$$

en donde:

$(t-dt)$  = posición de una diferencial en un  $t$  anterior

$(1 - Rdt)$  = probabilidad de que no se efectúe una transición en  $dt$

resolviendo la ecuación (B.4)

$$\frac{dP}{P} = -Rdt$$

$$P(t) = e^{-Rt} \tag{B.5}$$

Por lo tanto, reemplazando en la ecuación (B.3), se tiene:

$$P(t)dt = R e^{-Rt} dt \tag{B.6}$$

que es la distribución de probabilidad para el tiempo de ocurrencia de una transición; a esto se le conoce como un proceso de Poisson.

Ahora bien, en la simulación de Monte Carlo dinámico, la variable  $t$ , distribuida según la ecuación (B.6), se reemplaza por un número al azar  $\xi$  distribuido uniformemente en el intervalo entre (0, 1) como se muestra en la figura B.2.

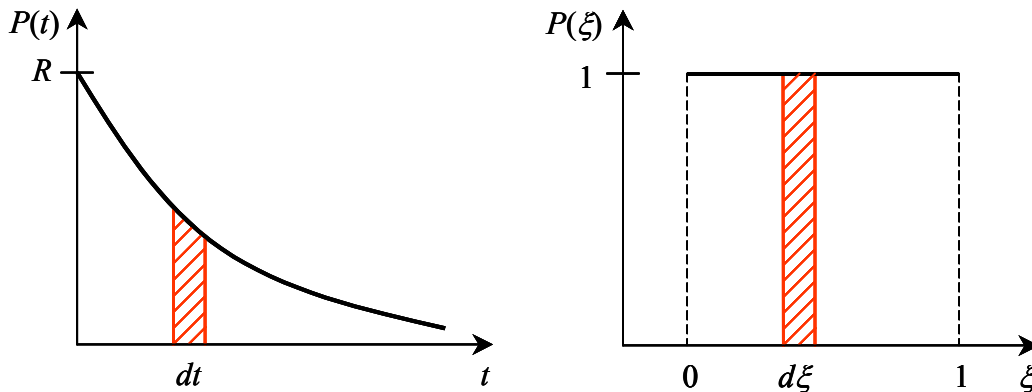


Figura B.2

La transformación de una variable aleatoria a la otra requiere que las áreas sombreadas de la figura B.2 sean iguales, es decir:

$$P(t)dt = P(\xi)d\xi$$

como  $P(\xi) = 1$ , entonces:

$$P(t)dt = d\xi$$

de aquí:

$$\xi = \int P(t)dt = e^{-Rt}$$

y por lo tanto resulta:

$$t = -\frac{\ln \xi}{R} \tag{B.7}$$

Esto significa que si se extrae un número  $\xi$  al azar uniformemente distribuido en  $(0, 1)$ , la ecuación (B.7) da el tiempo físico real en el que se produce una transición en el sistema, determinado por la velocidad total de transición  $R$ .

## B.2 Bibliografía

1. D. T. Gillespie. *J. Comp. Phys.* **22**, 403 (1976).
2. D. T. Gillespie. *J. Phys. Chem.* **81**, 2340 (1977).
3. J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers, R. J. Gelten, A. P. J. Jansen. *Phys. Rev. E.* **58**, 2598 (1998).
4. R. J. Gelten, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers. *J. Chem. Phys.* **108**, 5921 (1998).
5. R. J. Gelten. PhD. Thesis. Eindhoven University of Technology. The Netherlands. (1999).



## Apéndice C

### Glosario de símbolos y acrónimos

#### C.1 Glosario de símbolos

$1 \times 1$	fase cuadrada
(100)	plano de un cristal cúbico orientada en el eje $x$
(110)	plano de un cristal cúbico orientada en el eje $x$ y en el eje $y$
(111)	plano de un cristal cúbico orientada en los ejes $x$ , $y$ y $z$
(ads)	significa adsorbido
(gas)	significa gas
$c(2 \times 2)$	arreglo estable que se forma por las interacciones entre moléculas de $\text{CO}_{(\text{ads})}$
$c(2 \times 4)$	arreglo estable que se forma por las interacciones entre moléculas de $\text{NO}_{(\text{ads})}$
$A$	número de celdas por $\text{m}^2$ de superficie
CO	monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	bióxido de carbono
$E_a$	energía de activación (kJ/mol)
hex	fase hexagonal
H	fase hexagonal
HS	modelo en el cual se consideran dos arreglos geométricos: hexagonal y cuadrado
$J$	flujo de moléculas ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$k$	constante de Boltzmann (J/K)
$m$	masa (kg)
$N$	número total de celdas en la superficie
N	nitrógeno atómico
N <sub>2</sub>	nitrógeno molecular
nm	nanómetro
NO	monóxido de nitrógeno u óxido nítrico
O	oxígeno atómico
O <sub>2</sub>	oxígeno molecular
$p$	presión del sistema (Pa)
$p_i$	presión parcial del componente $i$ (Pa)
$R$	constante universal de los gases (J/molK)
$r$	suma de las velocidades de todos los procesos
Rh	rodio
Pt	platino
S	fase cuadrada
$S_0$	coeficiente inicial de adsorción
T	temperatura absoluta del sistema (K)
$T$	temperatura absoluta del sistema (K)
$W_i$	constante de velocidad para el proceso $i$
$\xi$	número seleccionada al azar en el intervalo (0, 1).
$\nu$	factor de frecuencia ( $\text{s}^{-1}$ )

---

## C.2 Glosario de acrónimos

BZ	reacción de Belousov-Zhabotinsky
CA	autómata celular
ccp	condiciones de contorno periódicas
DE	ecuación diferencial
DMC	método de Monte Carlo Dinámico
EMSI	elipso-microscopía para imágenes de superficie
ER	mecanismo de reacción tipo Eley-Rideal
LEED	difracción de electrones de baja energía
LH	mecanismo de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood
MC	método de Monte Carlo
ME	ecuación maestra
MF	aproximación de campo medio
ML	“monolayer” = fracción de especies adsorbidas en una monocapa
nn	“nearest neighbor” = sitios a primeros vecinos
ODE	ecuación diferencial ordinaria
PEEM	microscopía de emisión fotoelectrónica
QQ	aproximación cuasi-química
RAM	microscopía de reflexión anisotrópica
RSM	método de selección al azar
MR1	mecanismo de reacción para la oxidación de CO
MR2	mecanismo de reacción para la reducción de NO por CO
MR3	mecanismo alternativo de reacción para la reducción de NO por CO
SPM	microscopía de barrido de emisión fotónica
STM	microscopía de barrido tipo túnel
STP	transición de fase de la superficie
TON	“turn over number” = cantidad de moléculas producidas por átomo de Pt por segundo
TPD	desorción térmica programada
UHV	ultra alto vacío



UNIDAD IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E  
INGENIERÍA  
POSGRADO EN QUÍMICA  
FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

**“Estudio de Oscilaciones en la Reacción de NO+CO  
sobre Pt(100) por Simulaciones de Monte Carlo”**

Tesis para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias (Química)  
Presenta el I. Q. I.

**Salomón de Jesús Alas Guardado**

Asesores:

Dr. Isaac Kornhauser Straus   
(Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México)

Dr. Giorgio Zgrablich Pollio  
(Universidad Nacional de San Luis, Argentina)

México D. F., Septiembre, 2006

---