



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ESTUDIO FRACTAL DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO
EN Pt(100) POR MONTE CARLO**

Tesis que presenta:
I.Q. Annabel Lee Tellez Gonzalez
Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias (QUÍMICA)

Asesores:

Dr. Salomón de Jesús Alas Guardado
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa

Ciudad de México, diciembre 2022



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00112

Matrícula: 2201801543

Estudio fractal de la
reacción de oxidación de CO
en Pt(100) por Monte Carlo.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 14:00 horas
del día 14 del mes de abril del año 2023 en la Unidad
Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los
suscritos miembros del jurado:

DR. CARLOS FELIPE MENDOZA
DR. SALOMON DE JESUS ALAS GUARDADO
DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de
Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen
de Grado cuya denominación aparece al margen, para la
obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ANNABEL LEE TELLEZ GONZALEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del
Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad
Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado
resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la
interesada el resultado de la evaluación y, en caso
aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ANNABEL LEE TELLEZ GONZALEZ
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. CARLOS FELIPE MENDOZA

VOCAL

DR. SALOMON DE JESUS ALAS GUARDADO

SECRETARIO

DR. SALOMON CORDERO SANCHEZ

Agradecimientos a:

CONACyT por Apoyo otorgado con numero de beca:794571

Y a todas las personas que me han apoyado y confiado en mí.

Resumen

Aunque la reacción de oxidación de CO se ha estudiado ampliamente de forma experimental y teórica, utilizando diferentes tipos de catalizadores, en este trabajo de tesis se realizan aportaciones novedosas con respecto al monocristal de Pt(100). Para llevar a cabo dichas contribuciones se construyeron redes correlacionadas, las cuales se ocuparon como soporte del cristal durante la simulación de la reacción de $\text{CO} + \text{O}_2$. Primero se construyeron las redes correlacionadas utilizando el método de Monte Carlo clásico y se determinó la longitud de correlación para cada una de ellas. Después, se crearon los cúmulos percolantes para cada red utilizando el algoritmo de Hoshen-Koppelman, por tanto, se hizo el cálculo del umbral de percolación. Además, se calculó la geometría fractal a través de la dimensión fractal y la lagunaridad de cada cúmulo infinito de percolación mediante el software ImageJ.

Para comprender los fenómenos espaciotemporales que se producen en la reacción de oxidación de CO sobre Pt(100) se utilizaron redes homogéneas, es decir, redes donde los elementos son iguales. En este punto las simulaciones se hicieron con el método de Monte Carlo dinámico. Con excepción de la velocidad del proceso de difusión de CO adsorbido, todas las velocidades de los procesos involucrados en esta reacción se mantuvieron constantes, como son adsorción de CO, adsorción disociativa de oxígeno, reacción, etc. En las simulaciones se observó la generación de dos tipos de oscilaciones: libres regulares y amortiguadas, las cuales son acompañadas por patrones espaciales de tipo burbuja y turbulentos, respectivamente. Durante las oscilaciones libres y los patrones tipo burbuja se forma un mecanismo sincronizado, que se rompe durante las oscilaciones amortiguadas. En ambos patrones espaciales fue posible visualizar la formación de cúmulos percolantes, que han sido poco descritos en la literatura. Por tanto, se calculó la dimensión fractal y la lagunaridad del sistema $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}(100)$, así como se hizo con los cúmulos percolantes de las redes correlacionadas.

Una vez que se obtuvieron los cúmulos de percolación de las redes correlacionadas y se hicieron las simulaciones de la reacción de oxidación de CO en las redes homogéneas de Pt(100), se procedió a simular la reacción dentro de los cúmulos percolantes. Algunas redes se descartaron para realizar la simulación de la reacción, para efecto de este estudio se eligió una red de cada longitud de correlación. Las simulaciones se hicieron utilizando diferentes velocidades de difusión de CO adsorbido, mientras que las velocidades de los otros procesos se mantuvieron constantes. De esta forma fue posible observar los efectos de la longitud de correlación y la influencia de la velocidad de difusión sobre la reacción. En este sentido, cuando la longitud de correlación disminuye se notó que la reacción se apaga y el movimiento de CO adsorbido sobre la superficie se dificulta. Además, cuando la velocidad de difusión del CO adsorbido disminuye se forman oscilaciones amortiguadas, en caso contrario, esto es,

cuando la velocidad de difusión de CO aumenta, se observaron comportamientos oscilatorios irregulares

ÍNDICE

CAPITULO 1	7
1. Antecedentes	7
1.1 Sistemas complejos	7
1.2 Sistemas Percolantes	10
1.3 Reacciones oscilantes	11
Motivación del trabajo	23
Hipótesis	24
Objetivos	24
CAPITULO 2	25
2. Modelo y Metodología	25
2.1. Construcción de redes correlacionadas	25
2.2 Construcción del cúmulo infinito de percolación	27
2.3 Simulación de la reacción	29
2.4 Medición de dimensión fractal y lagunaridad	32
CAPITULO 3	36
3. Medición de propiedades estáticas de las redes correlacionadas	36
3.1. Longitud de correlación (ξ)	36
3.2 Umbral de percolación (p_c)	39
3.3 Dimensión fractal (d_f)	41
3.4 Determinación de la lagunaridad (L)	43
CAPITULO 4	47
4. Simulación de la reacción de oxidación de CO_2 sobre $\text{Pt}(100)$	47
4.1 Método de simulación	47
4.2 Análisis de las velocidades de producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$	47
4.3 Observación de los cúmulos de percolación para la reacción de oxidación de CO	52
4.4 Medición de d_f y L en el sistema $\text{CO} + \text{O}_2$ sobre $\text{Pt}(100)$	54
CAPITULO 5	63
5. Simulación de la reacción de oxidación de CO sobre $\text{Pt}(100)$ dentro de los cúmulos percolantes	63
5.1 Análisis de la velocidad de difusión de CO adsorbido	63

CAPITULO 6	79
6. Conclusiones y perspectivas futuras	79
6.1 Conclusiones	79
6.2 Perspectivas a futuro	83
BIBLIOGRAFÍA	85

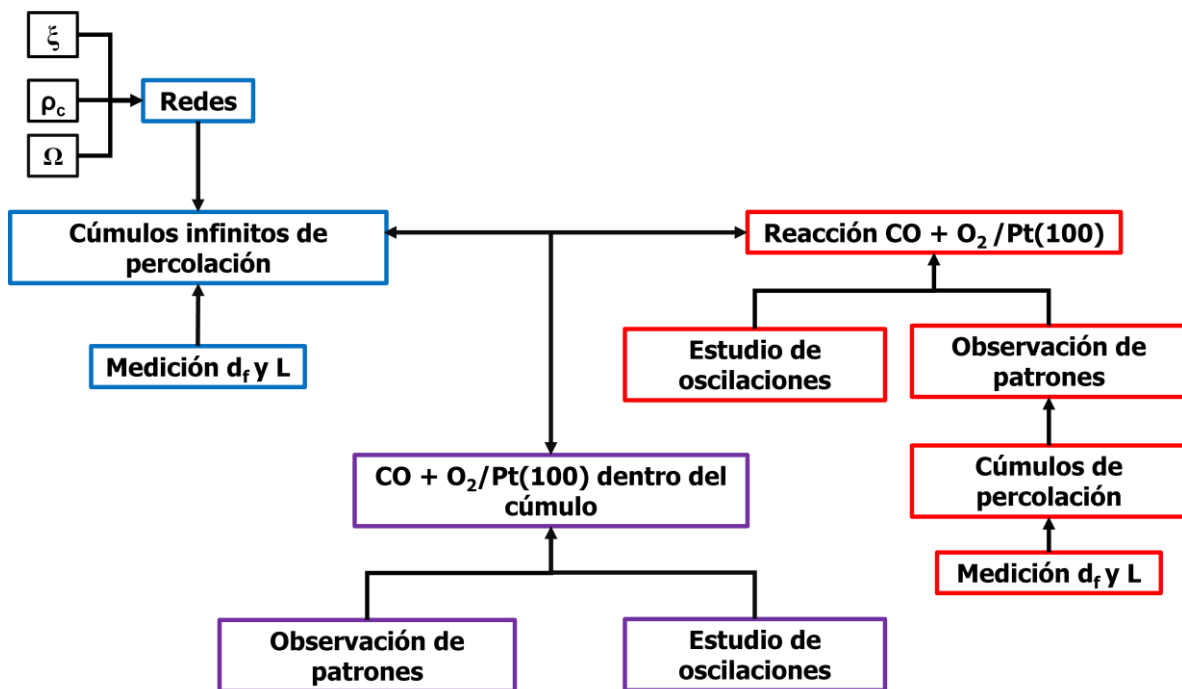
Glosario de símbolos y acrónimos

BC	Método de conteo de cajas
BS	Tamaño de caja (box size)
BZ	Belousov-Zhabotinsky
CCD	dispositivo de carga acoplada
CO	monóxido de carbono
CO_(ads)	monóxido de carbono adsorbido
CO₂	dióxido de carbono
CO_{2(gas)}	dióxido de carbono gas
d_b	dimensión de Hausdorff-Besicovitch
d_f	dimensión fractal
d_i	dimensión de inmersión
DMC	Monte Carlo dinámico
DSBM	Modelo Dual de Sitios y Enlaces
D_t	dimensión topológica
EMSI	elipso microscopia para imágenes de superficie
FTIR	espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
h, H,	fase hexagonal
HK	Hoshen - Kopelman
HS	Modelo geométrico entre los arreglos de las fases hexagonal y cuadrada
H₂	hidrógeno molecular
L	Lagunaridad
LEED	difracción de electrones de baja energía
MC	Monte Carlo clásico
NH₃	amoníaco
nn	sitios vecinos
NO	óxido nítrico
O_(ads)	oxígeno adsorbido
O₂	oxígeno molecular
Pd	paladio
PEEM	microscopía electrónica de fotoemisión
Pt	platino
Rh	rodio
SB	Método de desplazamiento de cajas
u.r	unidades de red

UHV	ultra alto vacío
W_{dif}	velocidad de difusión
ξ	longitud de correlación
P	umbral de percolación
Ω	traslape
1×1, S	fase cuadra
2D	bidimensionales
3D	tridimensionales

Estudio fractal de la reacción de oxidación de CO en Pt(100) por Monte Carlo

Esquema representativo del trabajo presentado en esta tesis



CAPITULO 1

1. Antecedentes

En los últimos años, el estudio de los sistemas complejos ha tenido un desarrollo asombroso con aplicaciones en la mayoría de los campos de la ciencia. Situaciones diversas de la "vida real" como pueden ser: predicción del clima, difusión de moléculas en reacciones químicas, formación de redes celulares, dinámica de mercados bursátiles, movimientos de placas tectónicas, estadísticas y predicción del tráfico en autopistas, el comportamiento del cerebro humano u opiniones en sistemas sociales, son algunos de los fenómenos que se pueden considerar como sistemas complejos [1]. Los sistemas complejos están formados por diferentes partes capaces de modelar un comportamiento macroscópico, mostrando la formación espontánea de estructuras funcionales, espaciales o temporales distintivas. Estos sistemas son mucho más que la suma de sus partes, son sistemas compuesto por un gran número de componentes que interactúan fuertemente entre sí, que por lo general se caracterizan por tener una sensibilidad extrema a las condiciones iniciales, así como un comportamiento emergente que no es fácil de predecir [2]. Por otra parte, existen también los sistemas dinámicos, los cuales han tomado relevancia en las últimas décadas, debido a que se encuentran dentro de los sistemas complejos y que pueden ser modelados a través de diferentes metodologías, como las proporcionadas por la fisicoquímica, y ser analizados con herramientas computacionales, realizando simulaciones de una gran cantidad de cálculos e incluyendo diferentes procesos que interaccionan entre sí.

1.1 Sistemas complejos

La complejidad y los sistemas complejos implican ideas de aleatoriedad e irregularidad en un sistema, donde las interacciones a escala individual pueden resultar en patrones de comportamiento complejos o pueden simplificarse a mayor escala. Por lo tanto, los sistemas complejos suelen estar formados por funciones con variables que interactúan de forma no lineal. En general, se tiene que los sistemas complejos son abiertos, dinámicos, no lineales, lejanos al equilibrio, etc. Estos exhiben patrones aleatorios con elementos individuales, es decir, el sistema modelado exhibe comportamientos que no están establecidos explícitamente dentro del modelo. La imprevisibilidad de estos modelos se debe a los efectos no lineales que resultan de las interacciones entre las variables, las cuales tienen comportamientos simples si se analizan de forma individual [2].

Al estudiar sistemas complejos se puede preguntar ¿qué geometría adoptan?, es decir, si éstos poseen una geometría particular que pueda ser medible. Se conoce que no todos los sistemas complejos tienen una geometría en particular, sin embargo, algunos sistemas pueden adoptar una geometría fractal [3]. Mandelbrot introdujo el concepto de fractales, el cual se

aplicó a la descripción geométrica de objetos irregulares que no podían medirse con la geometría euclidiana. Tal concepto se extendió rápidamente a otros campos como la dinámica, donde se incorporó al estudio de fenómenos caóticos. Lorenz se ayudó de este nuevo concepto para describir sus estudios en la meteorología y después fue extendido al estudio del caos, donde se generó una influencia para comprender la dinámica de fluidos y estudios en química, entre otras ciencias [4]. Dentro de los diferentes campos donde se introdujo el estudio de los sistemas que no están en equilibrio ha dado como resultado el representar puntos críticos, los cuales son invariantes a la escala. Una de las características de estos sistemas es la falta de escala de tiempo o la necesidad de estudio de longitudes infinitas (para el sistema) debido a esto se ha comparado con los objetos fractales [2].

1.1.1 Geometría fractal

Los fractales son objetos geométricos que pueden estar contruidos por líneas, superficies o un volumen. La característica principal de los fractales es que son autosimilares e invariantes a la escala. Los fractales se pueden definir como objetos con una geometría particular. La forma común de medir los objetos en física es usando la geometría euclidiana a través de los números naturales, en donde las dimensiones se denominan como: 0 para indicar el punto, 1 indica una línea, 2 se utiliza para una superficie y 3 relacionado con un volumen. Sin embargo, los fractales no se pueden medir de esta forma, sino que tienen valores fraccionarios. Un fractal puede ocupar una parte de una superficie por lo que su dimensión puede ser mayor a 1 pero menor a 2 o mayor a 2 pero menor a 3. No existe una definición exacta y estricta para describir un fractal, pero se pueden indicar cualitativamente las características típicas que poseen [5].

1. La irregularidad de los objetos no permite definirlos dentro del lenguaje geométrico tradicional de los espacios topológicos métricos (euclidianos) [5].
2. Tiene una estructura "expansiva", escasa o compleja con propiedades de invariancia de escala. Al observar los objetos, se hace evidente que con un aumento exhiben un patrón de autosimilitud, repitiéndose en diferentes niveles de escala [1].

La geometría fractal ha desarrollado conceptos para entender el comportamiento de estructuras y fenómenos. En estos conceptos se encuentra que los fractales se dividen en dos tipos: 1) fractales autosimilares o matemáticos deterministas, lo cuales cuentan con una geometría estricta, y 2) fractales autosimilares en sentido estadístico (no deterministas o con similitud aproximada), que pueden ser generados de manera aleatoria, por ejemplo, usando el método de Monte Carlo. Los fractales aleatorios son útiles para modelar fenómenos naturales [6], como los vórtices formados en la transición de flujo laminar a flujo turbulento (ver Figura 1.1), las formaciones de los cauces y ramales de ríos, la formación de grietas en diferentes materiales, etc. Debido al estudio de estos fenómenos se ha generado una

evolución en la manera de analizar a la naturaleza, alejándose del estudio de estructuras con geometría definida y realizando una transición al estudio de objetos rugosos no diferenciables a diferentes escalas, en los que se pueden incluir estudios de atractores fractales de sistemas dinámicos [7].

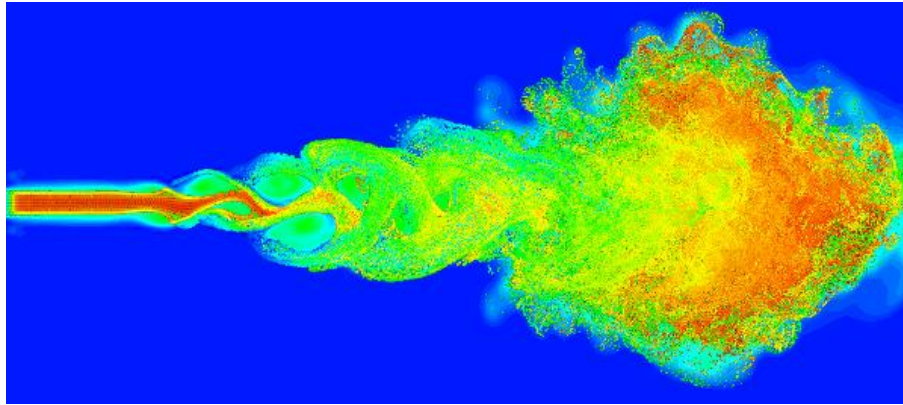


Figura 1.1. Transición de flujo laminar a flujo turbulento, esta transición presenta la generación de remolinos, los cuales tienen un comportamiento fractal [4].

1.1.2 Mediciones de geometría fractal

Mandelbrot estableció las bases de la geometría fractal sustentado en ideas de la topología de cuerpos irregulares o en el estudio de las propiedades que no cambian ante agentes transformadores, como pueden ser la cantidad de huecos y la textura de los objetos. La geometría fractal establece un conjunto de herramientas matemáticas útiles con el cual se pueden analizar los objetos irregulares [4].

La dimensión fractal es insuficiente para caracterizar el objeto o fenómeno que posee características fractales, esto se debe a que diferentes estructuras irregulares pueden tener la misma dimensión fractal. Por lo cual las dimensiones fractales proporcionan más información sobre las propiedades acerca de cómo el espacio está ocupado. Una de las aportaciones del concepto de la geometría fractal es la dimensión fractal (d_f), el cual es un parámetro utilizado para caracterizar estructuras heterogéneas [1]. Algunas formas para medir la dimensión fractal son: la dimensión topológica (D_t), la dimensión de inmersión (d_i) o de Euclides y la dimensión de Hausdorff-Besicovitch (d_b), las cuales se describen a continuación de forma breve.

1. Existen varias formas de definir la dimensión topológica (D_t). La forma más simple es la dimensión de cubiertas. Esta se refiere a cubrir el objeto de estudio con formas geométricas de tamaño conocido en intervalos pequeños, donde existen puntos que se encuentran en al menos dos intervalos [6].

2. La dimensión de inmersión o euclidiana (d_i). Es la menor dimensión en la que un objeto puede estar inmerso, como ejemplo se puede tomar a un cuadrado, el cual tiene una dimensión de inmersión igual a 2 [6].
3. La dimensión de Hausdorff-Besicovitch o de similitud (d_b). Se emplea cuando el elemento de estudio que se pretende cuantificar se vuelve infinito debido a que la escala en la que se mide es muy fina. La dimensión de similitud es estrictamente mayor que su dimensión topológica, por lo cual no está restringida a tomar valores enteros [6].

La dimensión fractal no es la única herramienta que se tiene para medir un fractal. La lagunaridad es otra forma de medir un fractal, que permite diferenciar fractales con la misma dimensión fractal, pero que presenta diferente apariencia estructural, por ello es considerada una medida de heterogeneidad o textura y puede ser calculada en patrones fractales. La lagunaridad en los fractales asocia un número que proporciona una medida de qué tanto llena el espacio un fractal [8].

1.2 Sistemas Percolantes

La teoría de percolación fue inspirada en el proceso de elaboración de café en una cafetera, en principio se hace pasar un flujo del agua a través de un medio poroso (granos de café molidos). De forma general y siempre se puede decir que el fenómeno de percolación es el paso lento de fluidos a través de materiales porosos. Dentro de los sistemas percolantes se puede hacer pasar un líquido, vapor, calor, corriente eléctrica, infección o cualquier fluido o propiedad que pueda moverse a través de un medio. El medio usualmente es poroso, puede estar representado por una roca, el suelo, un arreglo de árboles, etc. La dispersión de un fluido a través de un medio desordenado involucra algunos elementos aleatorios, el mecanismo puede ser de dos diferentes tipos: el primer tipo, la aleatoriedad se atribuye al fluido, el cual se lleva por un proceso de difusión, mientras el segundo, se atribuye al proceso de percolación. Los modelos de percolación se inician con la construcción de la red que representa al medio o a la propiedad que se quiera estudiar. Estas redes pueden representar estructuras de los materiales o las formas en que las propiedades se distribuyen en el medio. Las redes se constituyen de celdas unitarias repetidas en 2D o 3D, las cuales pueden ser regulares o irregulares y estar construidas por dos elementos: bastones o esferas. También, pueden estar construidas por ambos elementos dispuestos aleatoriamente. Estos elementos originan dos entidades principales: nodos (esferas) y enlaces (bastones) [9].

1.3 Reacciones oscilantes

Los procesos de reacción-difusión son aquellos en donde la masa se transforma y pueden pasar por cambios de fases. Se ha observado que estos procesos ocurren en diferentes áreas de la ciencia, como en la geología, biología, química, etc. Además, estos son estudiados por la dinámica no lineal y son descritos por ecuaciones de movimiento que no dependen linealmente de sus variables. Por lo cual han tomado un gran interés, debido a que los sistemas no lineales en general muestran un comportamiento complejo, formando patrones espaciotemporales y turbulencias espontáneamente. Por ejemplo, las ecuaciones que describen los flujos de fluidos son no lineales; existe una amplia variedad de flujos con una diferencia de complejidad. Estos pueden ser desde flujos laminares simples y bien ordenados hasta flujos turbulentos muy desordenados. Las ecuaciones que describen la mezcla de impurezas en un flujo también son a menudo no lineales dependiendo de éste, en consecuencia, el mezclado puede ser muy complicado e incluso caótico. En un sistema que no fluye, la reacción se lleva a cabo por medio de diferentes momentos en diferentes sitios del sistema, por lo cual se pueden formar patrones. La formación de patrones se ve influenciada por la difusión molecular y la interacción entre las regiones de los sitios [1].

Los estudios de los procesos de reacción-difusión se perfeccionaron con el descubrimiento de la reacción química oscilatoria de Belousov-Zhabotinsky (BZ). Esta reacción fue descubierta en la década de 1950 y es conocida porque el pH de la mezcla oscila durante horas en un vaso de precipitados o matraz. Si la reacción se cataliza con un indicador de pH como la ferroína, se puede observar que los productos químicos alternan entre los colores rojo y azul antes de que la reacción se detenga. La oscilación formada suele ser casi periódica, pero se han encontrado condiciones en las que se han observado oscilaciones caóticas [1]. La Figura 1.2 muestra un ejemplo de la formación de patrones en la reacción de BZ.

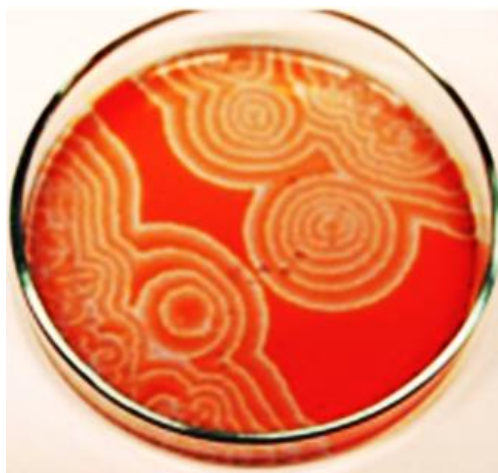


Figura 1.2. Fotografía de “ondas químicas” de la reacción oscilante de Belousov-Zhabotinsky [10].

La reacción BZ no es la única reacción que genera oscilaciones. Este tipo de comportamientos también se han observado en diferentes tipos de reacciones tanto en medios homogéneos (acuoso) como en medios heterogéneos (gas-sólido), como en el caso de la oxidación catalítica de CO. Para tratar de explicar estas inestabilidades cinéticas se propusieron numerosos modelos matemáticos y para verificar los mecanismos de reacción encontrados se hicieron investigaciones in situ utilizando técnicas sensibles a la superficie, por lo que los primeros experimentos se hicieron con superficies monocristalinas. Debido a esto, se pueden distinguir entre dos tipos de experimentos: 1) con catalizadores policristalinos realizados en condiciones no isotérmicas de alta presión ($P > 1$ mbar) y 2) utilizando catalizadores monocristalinos realizados en condiciones isotérmicas de baja presión ($P < 10^{-3}$ mbar) [10]. Además, las dos reacciones más analizadas sobre monocristales son: 1) oxidación catalítica de CO en las superficies con simetrías (100), (110) y (111) de Pt y Pd, y 2) reducción catalítica de NO usando agentes reductores de CO, H₂ y NH₃ sobre Pt y Rh en las simetrías (100) y (110), respectivamente [11].

1.3.1 Reacción de oxidación CO sobre Pt

Para comprender mejor los comportamientos oscilatorios se ha realizado el seguimiento de reacciones sobre superficies utilizando diferentes métodos experimentales y de simulación. A continuación, se hará un breve resumen de los métodos experimentales y se presentará un resumen más extenso sobre las simulaciones realizadas en la reacción de oxidación de CO por O₂. Esto debido a que la oxidación de CO es el modelo de reacción más ampliamente estudiado sobre catalizadores monocristalinos.

Un método que se ha empleado para detectar cambios oscilatorios en el catalizador durante la reacción CO + O₂ sobre Pt soportado es la difracción de rayos X. La aplicación del método reveló que el catalizador experimenta los procesos de oxidación y reducción de forma periódica [11]. Otras técnicas que se han utilizado son la elipsometría o la potenciometría en estado sólido. La última técnica ha sido introducida por Vayenas et al. para monitorear directamente la actividad del oxígeno en la oxidación electroquímica de CO sobre un electrodo de Pt o un electrolito en estado sólido [12].

En condiciones de baja presión se realizaron experimentos con cristales de diferentes metales y se utilizaron diversas técnicas para medir los procesos que ocurren en el transcurso de la reacción CO + O₂. Sin embargo, la interacción de electrones de alta energía con los adsorbatos generó cambios o daños debido a su sensibilidad, por tanto, el uso de este tipo de técnicas no fue factible. En consecuencia, la técnica de difracción de electrones de baja energía (LEED) permitió monitorear los cambios estructurales del catalizador sobre la superficie durante las oscilaciones, pues en este tipo de espectroscopias los electrones interfieren menos destructivamente con los adsorbatos. La información estructural que se obtiene es esencial para conocer el mecanismo de las oscilaciones de la reacción en la oxidación catalítica de CO sobre superficies monocristalinas de Pt. Otra técnica muy utilizada

es la espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), por ejemplo, permite identificar los diferentes estados de oxígeno atómico en el catalizador, como fue demostrado por Savchenko et al. al analizar el sistema $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}(110)$. Las técnicas para estudios de reacciones oscilantes en monocristales se amplió con el uso de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para los sistemas $\text{NO} + \text{CO}/\text{Pt}(100)$ y $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}(210)$ [11, 13, 14].

Algo importante a resaltar en la reacción de oxidación de CO sobre Pt es la estructura de la superficie que se puede tener, que no es exclusiva para esta reacción, pues se ha observado que fenómenos similares ocurren en otros tipos de reacciones. El Pt puede modificar su geometría cristalina dependiendo de la molécula adsorbida y del tipo del cristal sobre el que se está llevando a cabo la reacción, en este sentido se tienen las geometrías mostradas en la Figura 1.3.

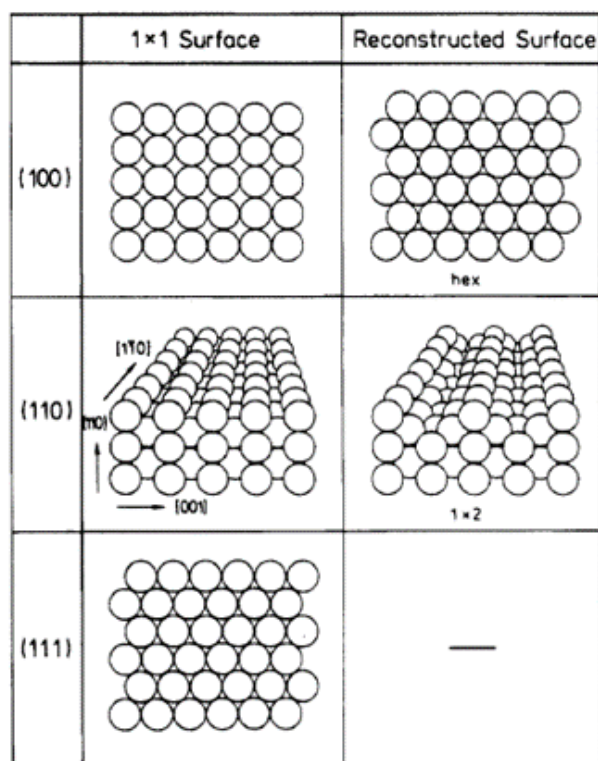


Figura 1.3. Representación de las diferentes geometrías que adoptan los cristales de la superficie de Pt. En algunos casos estas se forman cuando interactúan con adsorbatos [11].

En particular, en este trabajo se analizará la reacción de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(100), la cual tiene dos tipos de configuraciones, simetrías o fases: hexagonal (h o H) y cuadrada (1×1 o S) (Figura 1.3). La superficie de Pt(100) se reconstruye debido a que la fase hexagonal tiene menor energía en comparación con la fase cuadrada. La estabilidad relativa de las dos fases puede cambiar dependiendo de la energía de adsorción

de los adsorbatos, es decir, si un adsorbato está más fuertemente anclado a la fase cuadrada, ésta será más estable que la fase hexagonal [14].

Bertram y colaboradores realizaron experimentos en el sistema de la oxidación catalítica del monóxido de carbono sobre Pt(110), el cual es uno de los ejemplos donde se puede estudiar las reacciones superficiales oscilatorias. Ellos mencionan que, debido a la alta barrera energética en la fase gaseosa, las moléculas de CO y oxígeno tienen que adsorberse en la superficie catalítica antes de que la reacción ocurra. La adsorción del oxígeno sucede de forma disociativa, esto es, en el momento que una molécula de oxígeno adsorbe sobre la superficie se disocia en oxígeno atómico, produciendo dos especies adsorbidas. Este evento no ocurre para el proceso de adsorción del CO, es decir, el CO no adsorbe y se disocia, sino que la molécula de CO prevalece como especie adsorbida. Las moléculas de CO adsorbidas están unidas a la superficie con menos fuerza que los átomos de oxígeno y, por tanto, se pueden desorber y difundir en la superficie, mientras que estos procesos son insignificantes para el oxígeno en las condiciones típicas de reacción. El dióxido de carbono producido se desorbe casi inmediatamente, dejando de nuevo espacio libre para la adsorción de nuevas moléculas [15].

Además, Bertram et al. reportaron que las oscilaciones temporales, medidas durante la velocidad de la reacción, son posibles debido a una transición de fase impulsada por la adsorción de moléculas en la capa superior del sustrato. En estas condiciones la interacción entre los procesos de reacción y difusión conduce al desarrollo de una variedad de patrones espaciotemporales, incluyendo ondas, espirales, dianas y turbulencias químicas, como se pueden ver en la Figura 1.4 [15].

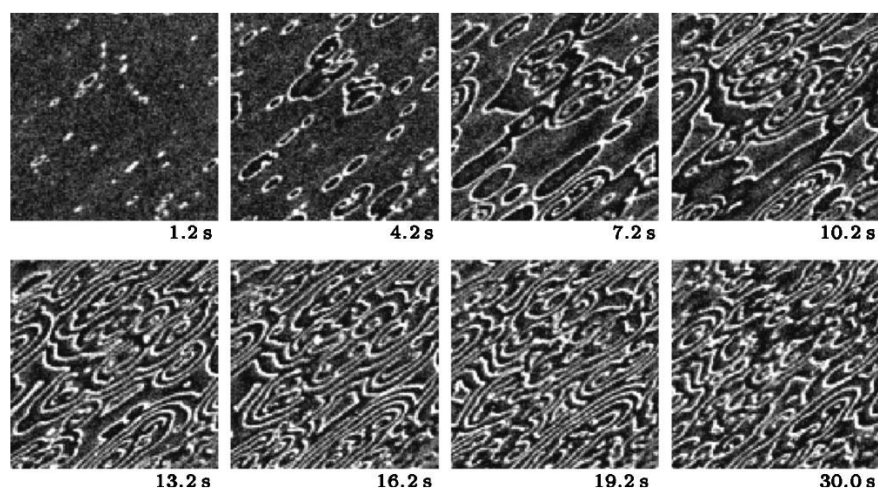


Figura 1.4. Se muestran ocho fotografías obtenidas por PEEM de tamaño $330 \times 330 \mu\text{m}^2$ de un cristal de Pt(110). Al inicio la superficie se encuentra recubierta de oxígeno y la válvula de CO se abre en $t = 0$ s. Durante el desarrollo de la reacción predominan patrones en forma de ondas y espirales [15].

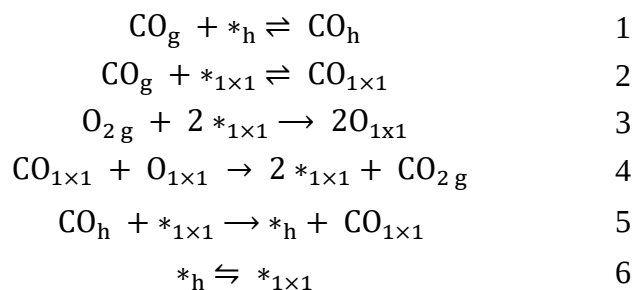
También, en el trabajo de Bertram et. al. se menciona que los patrones espaciales siempre están perfectamente sincronizados con las oscilaciones uniformes y se rompen de forma instantánea cuando estos desaparecían. Por lo tanto, concluyen que, a través de la fase gaseosa, las oscilaciones uniformes en otras partes de la superficie generan una influencia externa que actúa sobre las ondas estacionarias y estabilizan los patrones. Ellos realizaron experimentos en donde existía una retroalimentación artificial para que se estabilizarán los comportamientos espaciales. Por último, señalan que han observado de manera experimental patrones con agrupaciones similares a los descritos en la reacción de BZ [15].

1.3.2 Reacción de oxidación CO sobre Pt(100)

Como se ha mencionado de forma breve, la superficie sin impurezas de Pt(100) presenta una geometría cuasi hexagonal, sin embargo, la adsorción de moléculas de CO genera una reconstrucción de dicha fase hacia la fase cuadra ($h \rightarrow 1 \times 1$). Se ha establecido que las oscilaciones que presenta la reacción $\text{CO} + \text{O}_2$ se originan en la superficie catalítica como resultado del acoplamiento de los procesos de adsorción-desorción de las especies con respecto a las velocidades de reacción. Ambas fases presentan diferentes propiedades con respecto al coeficiente de adsorción del oxígeno, donde se conoce que tiene una mayor probabilidad de anclaje con la superficie de la fase 1×1 , mientras que en la fase h es muy pequeña esta probabilidad, ocasionando que la velocidad de reacción disminuya en esta última fase. Otro factor importante en el sistema $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}(100)$ es la adsorción de CO, cuando la cantidad de CO incrementa a un valor crítico se genera el proceso de reconstrucción $h \rightarrow 1 \times 1$. Como el oxígeno se adsorbe y disocia con mayor facilidad en la fase cuadrada, reacciona con el CO adyacente para formar CO_2 , es decir, la producción de CO_2 gas ocurre principalmente en la fase 1×1 [16].

En 1991 Jackman et al. propusieron un modelo para explicar por qué la superficie de Pt(100) experimenta la transición de fase $h \rightarrow 1 \times 1$, la cual es inducida por la adsorción de CO. La transición de fase $h \rightarrow 1 \times 1$ se produce a través de un mecanismo local de nucleación y captura de CO que es paralelo a los fenómenos de nucleación conocidos en las transiciones de fase. El CO adsorbido forma nucleaciones en las zonas heterogénea con defectos o en los lugares homogéneos, después de la formación del cúmulo de CO, asumiendo que la cobertura local excede el valor crítico. La superficie de Pt se convierte en la fase 1×1 , por lo que el CO queda atrapado en esta isla de la fase 1×1 , de tal forma que la energía del CO adsorbido es menor en la fase 1×1 que en la fase h [17].

Para entender mejor como se generan las oscilaciones en la reacción se tiene que dar una breve explicación del mecanismo cinético. La oxidación catalítica de CO sobre el cristal de Pt(100) se produce por medio de una reacción bimolecular que sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), el cual se describe en el siguiente esquema de reacción [18]:



donde * representa los sitios vacíos, los subíndices h y 1×1 son sitios hexagonales y cuadrados, respectivamente, g significa especie en fase gas, $\text{X}_{1 \times 1}$ y X_{h} ($\text{X}_{\text{h o } 1 \times 1} = \text{CO}, \text{O}$) son especies adsorbidas en la fase 1×1 y h, respectivamente. Los pasos 1 y 2 se refieren a los procesos de adsorción y desorción de CO en ambas fases, el paso 3 trata sobre la adsorción disociativa del oxígeno, el paso 4 indica la producción de CO₂, el paso 5 representa un proceso de difusión y el paso 6 indica los procesos de reconstrucción y reestructuración de la superficie.

Esta reacción tiene una fuerte dependencia de la adsorción disociativa del oxígeno molecular, ya que promueve la creación de frentes de reacción y en consecuencia la formación de oscilaciones químicas. La cinética de reconstrucción de la superficie y el movimiento de las moléculas de CO adsorbidas desde la fase hexagonal a las zonas de 1×1 provocan el atrapamiento de estas moléculas. Esto ocurre por el curso de la reacción, donde se forman patrones dinámicos de concentración de CO y oxígeno molecular adsorbido sobre el cristal. El comportamiento complejo se debe al acoplamiento de los procesos de adsorción, desorción y reacción. También, se asocia a los siguientes fenómenos físicos: la transformación de la fase que es inducida por el adsorbato, la formación del CO₂ gaseoso y el anclaje de oxígeno monoatómico sobre la superficie del cristal [19].

Lele y Lauterbach realizaron un estudio comparativo de la reacción de oxidación de CO sobre Pt(100), en el cual presentaron observaciones experimentales utilizando las técnicas de microscopía electrónica de fotoemisión (PEEM) y elipso microscopia para imágenes de superficie (EMSI) a presiones bajas y altas. Ellos hicieron una recopilación de estudios para tratar de comprender y entender la relación de las condiciones de presión durante la formación de los patrones sobre la superficie. Además, llevaron a cabo un seguimiento de la velocidad de reacción por medio de estas dos técnicas, pues con ellas se puede seguir la formación de patrones en tiempo real [19].

La técnica EMSI que utilizaron cuenta con un elipsómetro, el cual está acoplado a un dispositivo de carga acoplada (CCD). Con esta técnica se pueden obtener imágenes de la superficie del monocristal. La resolución del instrumento tiene limitaciones por la cámara CCD, la cual toma 30 cuadros por segundos y una resolución de 0.2 μm. Mientras, los experimentos con la técnica de PEEM se realizaron en un recipiente de ultra alto vacío (UHV) con un volumen de aproximadamente 60 L y una presión por debajo de 2×10⁻¹¹ mbar. El recipiente contaba con un sistema de entrada de gas con estabilización por retroalimentación para mantener constantes las presiones parciales de CO y oxígeno. La cámara tenía adaptado un cañón de iones, infraestructura para difracción de electrones de baja energía (LEED) y

Auger y dos espectrómetros de masas, uno de ellos con bombeo diferencial para seguir en tiempo real la velocidad de producción del CO₂ [20].

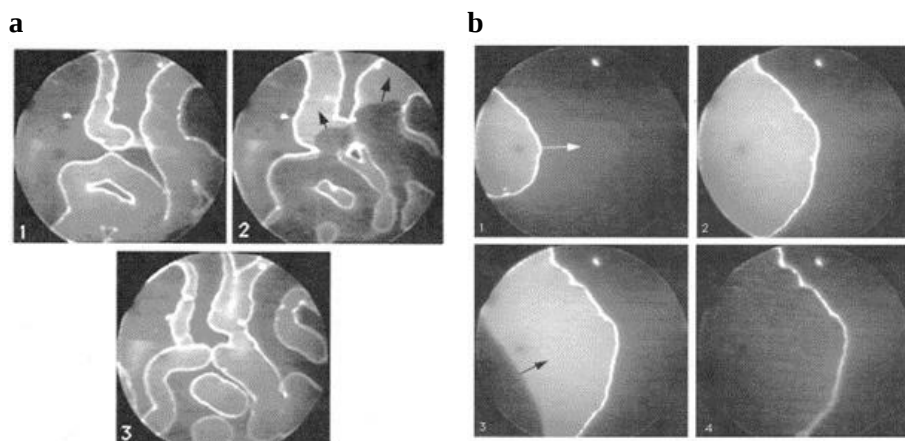


Figura 1.5. Patrones de reacción observados mediante la técnica PEEM [17]. En **a)** las manchas en color gris oscuro corresponden a zonas cubiertas de CO recién adsorbido, las líneas brillantes indican el frente de reacción y las áreas en color gris claro muestran el CO adsorbido que se “mueve” al área recubierta de oxígeno. En **b)** se muestra el frente de CO que se expande hacia el área cubierta de oxígeno, mientras que, un frente de oxígeno extingue el área cubierta de CO recién formada.

En la Figura 1.5 se pueden observar imágenes realizadas por Lauterbach y Rotermund con la técnica PEEM. Ambas imágenes (Figuras 1.5a y 1.5b) se tomaron de una superficie del cristal Pt(100) con un diámetro de 600 μm . La reacción se llevó a cabo a $T = 475 \text{ K}$ y presión constante de oxígeno a $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$. En la Figura 1.5a la presión de CO es de $p_{\text{CO}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mbar}$, mientras en la Figura 1.5b se observan los frentes de reacción a $p_{\text{CO}} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ [19, 20].

En la Figura 1.6 se pueden observar imágenes realizadas por Lele, Pletcher y Lauterbach con la técnica EMSI, sobre la superficie del cristal de Pt(100). Los experimentos se hicieron a una temperatura de 520 K y una relación de CO/O₂ = 0.009. En estas imágenes las áreas iluminadas son zonas cubiertas de CO, mientras que las áreas oscuras se encuentran recubiertas por oxígeno [19, 21].

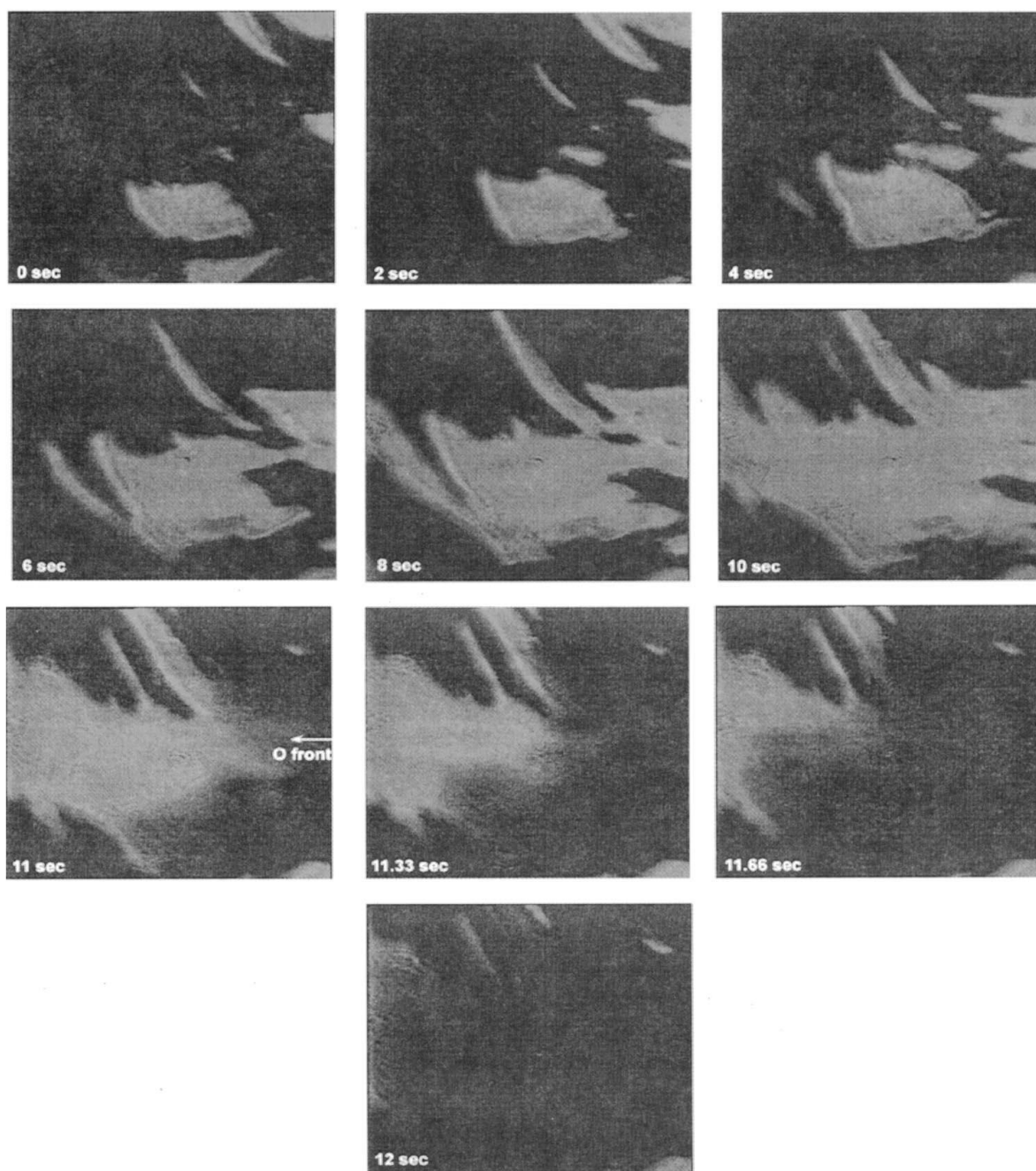


Figura 1.6. Patrones de reacción observados mediante la técnica EMSI. Las islas de CO crecen a través de los frentes de CO que se mueven de forma lenta con velocidades de 25 mm/s. Las últimas cuatro imágenes muestran un frente de oxígeno de mayor velocidad (250 mm/s) moviéndose a través de la superficie y transformándola de nuevo en el estado predominantemente cubierto de oxígeno. [19]

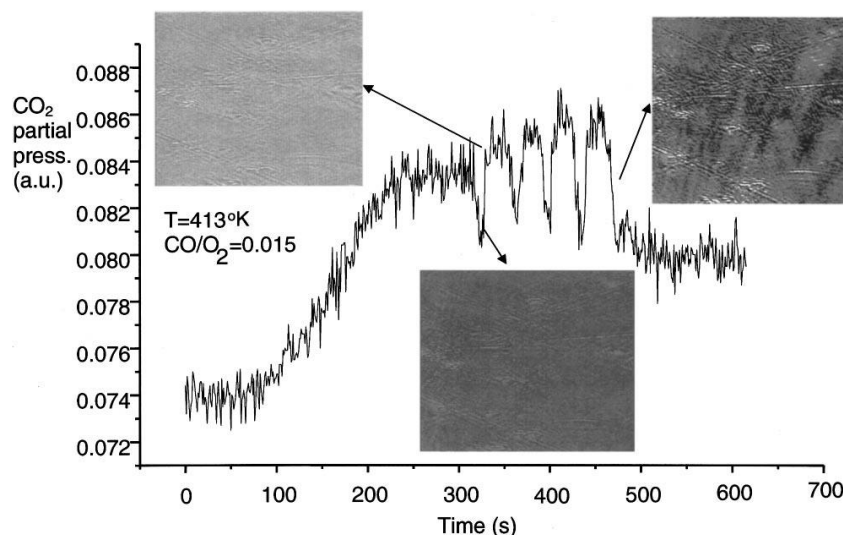


Figura 1.7. Patrones de reacción observados mediante la técnica EMSI. Se muestra la correlación entre las oscilaciones de la tasa de reacción y las imágenes observadas por EMSI durante la formación de patrones espaciotemporales [19].

Por último, Lele et al. observaron una relación entre las oscilaciones generadas por la velocidad de reacción y las imágenes obtenidas por EMSI, en el cual se ve la formación de los patrones espaciotemporales. Esta relación la plasmaron en la Figura 1.7, en donde se aprecia que se grafica la presión parcial de CO_2 contra el tiempo en el que se lleva a cabo la reacción, la cual se realizó a $T = 410 \text{ K}$ y una relación de $\text{CO}/\text{O}_2 = 0.015$ [19, 21].

Este tipo de patrones, tanto espaciales como temporales, también se han observado en simulaciones de reacciones, como la oxidación de CO en $\text{Pt}(100)$. Sin embargo, estas tienen otras características las cuales se abordarán en la siguiente parte.

1.3.3. Simulaciones de reacción de oxidación de CO

Se ha tenido gran interés en estudiar diversas reacciones en superficies desde el punto de vista experimental. Sin embargo, el estudio teórico de estas ha llamado la atención por su importancia, al tratar de explicar los fenómenos y procesos moleculares que ocurren durante las interacciones entre los adsorbatos y la superficie. En particular, las reacciones que producen oscilaciones han sido de las más estudiadas en las últimas décadas. Al respecto, destacan los trabajos realizados por Ertl *et al.*, ya que propusieron modelos para analizar las reacciones que generan oscilaciones, la metodología utilizada para expresar la reacción fue una serie de ecuaciones diferenciales no lineales [22]. Además, King *et al.* introdujeron una mayor cantidad de parámetros al modelo, basado en estudios experimentales, donde propusieron una ley de potencias del orden de 4.5 ± 0.4 para describir la reestructuración de la superficie, demostrando el crecimiento cinético de la fase 1×1 y que obedece la ley de potencias propuesta con respecto al cubrimiento del $\text{CO}_{(\text{ads})}$ en la fase h [23]. Estos modelos

fueron los primeros en reproducir las oscilaciones observadas en la investigación experimental, en donde se utilizaron valores reales de las constantes de velocidad y de los pasos elementales de la reacción [24].

Mai *et al.* realizaron estudios de campo medio, en el cual se tomó en cuenta la adsorción y difusión de CO, por lo cual analizaron los efectos de la difusión sobre la reacción. En sus simulaciones notaron que los átomos de oxígeno adsorbidos formaban un cúmulo de percolación. Algo interesante a resaltar de su estudio es que, el cúmulo de $O_{(ads)}$ tenía una dimensión fractal $d_f = 1.88$, esta medición correspondía a la adsorción crítica de O, es decir, a la cantidad máxima de oxígeno que se adsorbió para formar el cúmulo [25].

Kuzovkov *et al.* estudiaron un modelo simple de las oscilaciones cinéticas en la oxidación del CO en las superficies de Pt(100) y Pt(110). Tomando en cuenta la difusión del CO y la reconstrucción de la superficie donde se muestran fenómenos muy interesantes como las oscilaciones sincronizadas y la formación de patrones mesoscópicos. El modelo que utilizaron solo tenía algunos parámetros como la concentración de la fase gaseosa del CO y, la constante de difusión del CO, la velocidad de propagación de la fase superficial, y la relación de los coeficientes de adherencia del O_2 en las dos fases superficiales. Por lo cual fue factible analizar la estabilidad teórica para las oscilaciones cinéticas. Con esto, fue posible demostrar que la relación de los coeficientes de adherencia del O_2 en las superficies reconstruidas y no reconstruidas determina el tipo de oscilaciones [26]

Ziff y colaboradores en 1986 realizaron simulaciones de Monte Carlo (MC) para la reacción de oxidación de CO y para una reacción hipotética $A + B$, en las cuales no existía el proceso de difusión. Ellos notaron la formación de islas de los reactivos sobre la superficie catalítica en la que se llevan a cabo las reacciones [27, 28]. Al realizar la simulación de $A + B$ midieron su dimensión fractal y observaron la formación del cúmulo percolante por la unión de las islas, como se puede apreciar en la Figura 1.8 [27].

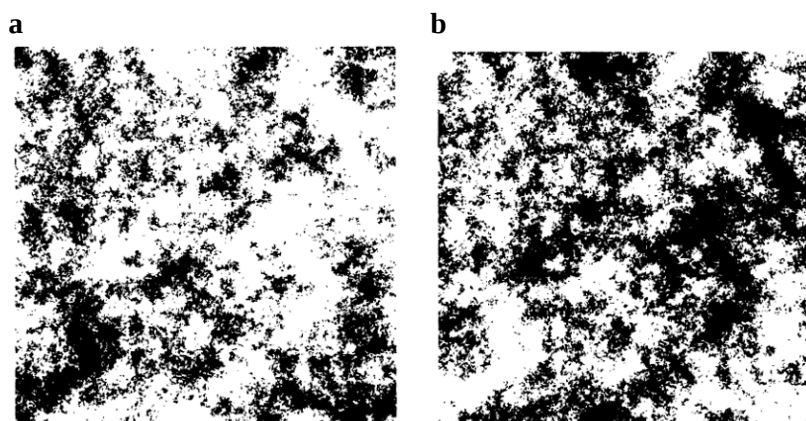


Figura 1.8. Representación del cúmulo de percolación de los reactivos: **a)** A y **b)** B durante la reacción $A + B$ [27].

Albano en 1990 realizó una simulación de MC utilizando una superficie que consistía en una red cuadrada de sitios de tamaño $L \times L$ ($L \leq 240$). Sobre la superficie sucede la reacción de oxidación de CO y se forma un cúmulo percolante. En los resultados relevantes, el autor

encontró que durante la mayor producción de CO_2 los reactivos forman islas y cuando estas se juntan se producen los frentes de reacción entre el CO y O adsorbidos. En la ocupación crítica de ambos reactantes cuando se forma el cúmulo percolante se puede observar el frente de reacción [29].

Park *et al.* en 1997 publicaron el estudio de la reacción catalítica de oxidación de CO sobre Pt, sin ocupar algún cristal en específico. La reacción se simuló sobre cinco superficies fractales con las siguientes dimensiones $d_f = 2.262, 2.402, 2.524, 2.631$ y 2.771 . Ellos encontraron que a mayor dimensión fractal había mayor producción de CO_2 , de igual forma descubrieron que se tiene que aumentar la presión parcial de CO cuando la red presenta mayor complejidad, pues la complejidad provoca que se envenene el catalizador con mayor facilidad. Finalmente, concluyeron que la eficiencia de la reacción estaba relacionada con la geometría en donde ésta ocurre [30].

Gao y Yang en 1998 estudiaron la influencia de la lagunaridad en las reacciones catalíticas. La reacción que ellos ocuparon fue la oxidación de CO, la cual fue llevada a cabo sobre dos superficies diferentes. Estas superficies son fractales con la misma dimensión fractal, sin embargo, cuentan con lagunaridad diferente. Los fractales ocupados por ellos se observan en la Figura 1.9 [31].

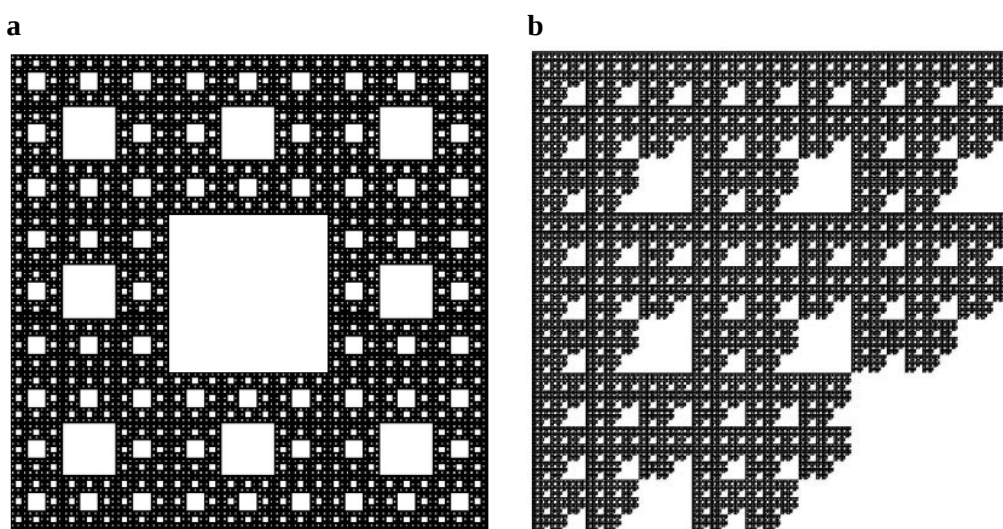


Figura 1.9 a) Carpeta de Sierpinski y **b)** carpeta de Sierpinski modificada, ambas con una $d_f = 1.7925$ [31].

Además, encontraron que la eficiencia de la reacción es afectada por la geometría de la superficie, debido al efecto de las diferentes lagunaridades. Ellos observaron que el tipo de superficies afecta el comportamiento de la reacción y juegan un papel importante para llegar al equilibrio, esto es, la carpeta de Sierpinsky original (Figura 1.9a) se acerca más al equilibrio comparada con la carpeta modificada (Figura 1.9b) [31].

El siguiente trabajo presentado por Gao y Yang fue modelar la influencia de las ramificaciones en una superficie de reacción en un fractal, con la misma reacción del trabajo anterior. De este trabajo se puede resaltar que, al ocupar los fractales ramificados, ellos se percataron que existen zonas de aglomeraciones de un solo reactivo, provocando envenenamiento de la superficie y disminuyendo la producción de CO_2 . De igual forma mencionan que al existir tan pocos caminos no se puede formar un cúmulo de percolación [32].

Bianco *et al.* realizaron simulaciones en redes percolantes, donde estudiaron dos procesos: 1) cómo afecta la geometría de la superficie en la difusión de la reacción y 2) la propagación de ésta para generar el cúmulo de percolación. Con estos estudios ellos demostraron que la conectividad de la red es fundamental para que se puedan difundir los reactantes y reaccionar. Esto también afecta a la velocidad de reacción, ya que se forman islas que se van conectando entre sí. Estos fenómenos presentados son más cercanos a lo que ocurre de forma natural al llevar a cabo la reacción. En la Figura 1.10 se puede observar cómo se dispersa la reacción dentro del cúmulo de percolación e intenta llenar el espacio ocupado por dicho cúmulo [33].

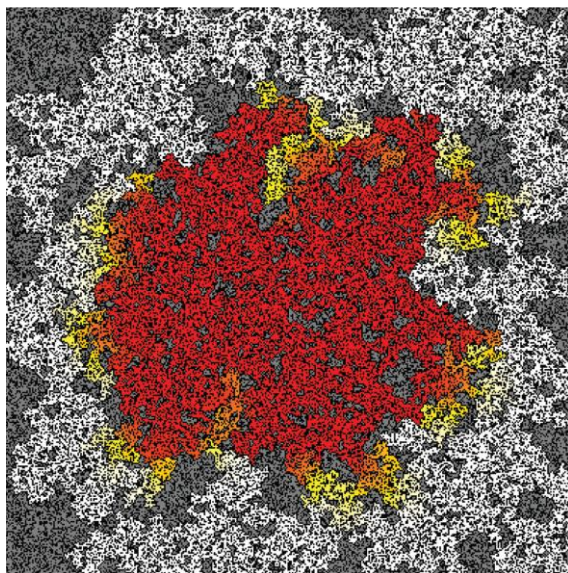


Figura 1.10. Proceso de reacción-difusión extendiéndose en un medio heterogéneo de una red cuadrada. El área roja contiene productos de reacción, el área amarilla es aquel donde tiene lugar la reacción, y el área blanca contiene material fresco. Los puntos negros indican los sitios prohibidos, mientras que las diversas áreas grises indican regiones de los sitios permitidos que no pertenecen al grupo de filtración (islas) [33].

Motivación del trabajo

Como se ha mencionado en los antecedentes se ha tenido un gran interés en estudiar las reacciones que generan oscilaciones. En particular, la reacción de oxidación de CO se ha estudiado con diversos catalizadores desde el punto de vista experimental, y se ha modelado utilizando diferentes métodos de simulación, esto se debe a sus características observadas. Por ejemplo, la formación de islas y entrapamientos de CO y O adsorbidos se han observado que ocurren en algunos lugares de los frentes de reacción y en los sitios donde se adsorbe el CO. Se ha reportado que en diferentes cristales de Pt se forman cúmulos semejantes a cúmulos percolantes durante el transcurso de esta reacción. También, ha sido posible observar la formación de diversos patrones [15,19, 20, 26] que construyen cúmulos percolantes como lo menciona Ziff *et al.* [27]. Por tanto, se puede medir la dimensión fractal y la lagunaridad durante la evolución de la reacción a diferentes condiciones de presión.

Además, debido a que el proceso de difusión de los reactantes juega un papel importante en los cambios de simetría H-S ($h-1 \times 1$), en el sistema $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}(100)$, provoca que cambie el coeficiente de adsorción de $\text{O}_{2(\text{gas})}$ en estas geometrías durante el transcurso de la reacción [34]. Este hecho puede contribuir a que la dimensión fractal del sistema cambie, por tanto, es posible medir la lagunaridad del mismo.

Estos hechos interesantes y poco estudiados, en particular la medición de la geometría fractal en la reacción de oxidación de CO en Pt(100) ha motivado a realizar este trabajo de tesis. Incluso, al realizar la revisión bibliográfica no se encontró alguna investigación en la que se reporte el estudio de la geometría fractal de este sistema como se plantea aquí. Además, han surgido dos preguntas dentro de esta investigación: 1) ¿Cuál es la geometría fractal de la reacción $\text{CO} + \text{O}_2$ en Pt(100)?, en específico, ¿Cuál es la dimensión fractal y la lagunaridad que presenta este sistema? y 2) ¿Cómo es el comportamiento espaciotemporal de esta reacción cuando ocurre en un medio poroso?, esto es, si un cúmulo infinito de percolación se recubre con Pt(100), imitando al catalizador, ¿de qué forma el comportamiento de los patrones espaciales y oscilatorios se afectan? Por tanto, en este proyecto de investigación se plantean las dos hipótesis siguientes.

Hipótesis

1. La reacción de oxidación de CO en Pt(100) presenta fractalidad.
2. La porosidad del medio afecta el comportamiento espaciotemporal de esta reacción.

Objetivos

Con los antecedentes descritos y la motivación del trabajo surgen los siguientes objetivos:

Objetivo general

Analizar la geometría fractal de la reacción de oxidación de CO en Pt(100) y su comportamiento espaciotemporal cuando ocurre dentro de cúmulos percolantes.

Objetivos particulares

1. Construir redes en 2D con conectividad 4 a diferentes longitudes de correlación.
2. Obtener los cúmulos infinitos de percolación para cada red.
3. Analizar la dimensión fractal y lagunaridad de los cúmulos infinitos.
4. Simular la reacción de oxidación de CO en Pt(100) a diferentes velocidades de difusión de CO(ads)
5. Analizar la dimensión fractal y lagunaridad de la reacción de oxidación de CO en Pt(100).
6. Analizar el comportamiento espaciotemporal del sistema CO + O₂/Pt(100) dentro de los cúmulos percolantes.

CAPITULO 2

2. Modelo y Metodología

2.1. Construcción de redes correlacionadas

Los fenómenos de transporte y percolativos se relacionan con problemas fisicoquímicos que se llevan a cabo en la superficie y en el interior del material, por ejemplo, si éste es poroso. Estos pueden ser simulados por un arreglo regular de sitios y enlaces. Uno de los modelos que destaca por su simplicidad y sistematización que controla la correlación entre elementos vecinos, es decir, entre sitios y enlaces vecinos, es el Modelo Dual de Sitios y Enlaces (DSBM), con el cual se construyen redes correlacionadas no homogéneas, con arreglos geométricos bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) con diferentes conectividades [6].

Las redes correlacionadas utilizadas en este trabajo se construyeron con dicho modelo y el método de Monte Carlo clásico (MC), mientras que la programación se hizo empleado el lenguaje C. Las redes están compuestas por dos tipos de elementos relacionados entre sí: nodos y líneas. Cada uno de estos elementos tienen características diferentes y reconocibles que están dispuestos en una configuración y una geometría específica, por ejemplo, triangular, cuadrada, hexagonal, etc. En particular, en este estudio la configuración geométrica elegida fue cuadrada. En el DSBM a los dos elementos, nodos y líneas, se les conoce como sitios (S) y enlaces (B), respectivamente (ver Figura 2.1). La Figura 2.1 está compuesta por 9 sitios y 24 enlaces, en donde ambos elementos son homogéneos, es decir, tienen el mismo tamaño o métrica. Además, en esta figura se puede observar que cada enlace está conectado a dos sitios adyacentes, así cada sitio está asociado a cierta cantidad de enlaces, en este caso a 4, es decir, todos los sitios tienen conectividad igual a 4 [6].

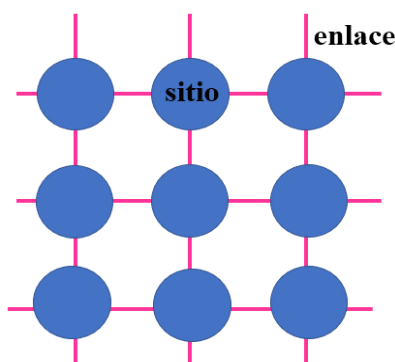


Figura 2.1. Representación esquemática de una red cuadrada.

Para construir las redes a través del DSBM se utiliza dos distribuciones de probabilidad: a) para sitios $F_S(R_S)$ y b) para enlaces $F_B(R_B)$, esto con el fin de identificar las propiedades de cada uno de los elementos. Los sitios de tamaño R_S y enlaces de tamaño R_B

se pueden relacionar con tales probabilidades, respectivamente, y las funciones de distribución de sitios $S(R)$ y enlaces $B(R)$ están dadas en la ecuación 2.1,

$$\begin{aligned} S(R) &= \int_0^R F_S(R_S) dR_S \\ B(R) &= \int_0^R F_B(R_S) dR_B \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde R indica la métrica, por ejemplo, el tamaño, y tanto sitios como enlaces no deben exceder este valor.

La forma en que los sitios y los enlaces están interconectados para formar la red se expresa mediante la función de densidad de probabilidad conjunta, (R_S, R_B) , la cual representa un sitio de métrica R_S conectado a un enlace de métrica R_B . Esta conexión debe cumplir con el principio de construcción de la red, en el que se establece que el tamaño R_S de un sitio debe ser mayor que o igual al tamaño R_B de sus enlaces vecinos [35]. La relación que describe el comportamiento es: $F(R_S, R_B) = F_S(R_S)F_B(R_B)\Phi(R_S, R_B)$, en donde $\Phi(R_S, R_B)$ indica la función de correlación entre sitios y enlaces, la cual brinda la información de cómo se asignan los sitios y enlaces en la red. La asignación se lleva a cabo de forma aleatoria por el principio de construcción, conocido como el caso auto consistente, por lo que Φ se reduce a la ecuación 2.2:

$$\Phi(R_S, R_B) = \frac{\exp\left[-\int_{R_B}^{R_S} \frac{dB}{B-S}\right]}{B(R_B) - S(R_B)}. \quad (2.2)$$

La función de correlación de sitios-enlaces $\Phi(R_S, R_B)$ se puede calcular explícitamente para el caso de distribuciones de tamaño uniforme, el denominador de la exponencial $B-S$ simboliza una magnitud que representa la cantidad de elementos que contiene la distribución de enlaces asignados a la cantidad de elementos que contiene la distribución de sitios. La cantidad de enlaces deben ser suficientes para conectar a la cantidad de sitios, que se distribuyen de manera uniforme independientemente de la conectividad. El denominador de la ecuación 2.2 es una función del traslape.

Entre los tamaños de sitios y/o enlaces, se encuentra que existe una distancia o longitud de correlación (ξ) asociada a la topografía de la red, la cual está relacionada con el traslape (Ω) y las funciones de distribución de esos sitios y enlaces. Los elementos están separados por una distancia r definida y asignados mediante un coeficiente de correlación $C(r)$, el cual decae de forma exponencial, este comportamiento es representado de forma aproximada como:

$$C(r) \approx e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (2.3)$$

donde ξ mide la relación estadística directa que mantienen los elementos a la distancia r dentro de la red numérica.

El grado de traslape (Ω) es definido como el área común entre las funciones de densidad de probabilidad de sitios y enlaces, el cual esta normalizado entre 0 y 1, como se puede observar en la Figura 2.2. Las distribuciones de las redes entre sitios y enlaces a determinados traslapes mantienen su morfología y topología. El traslape debe de estar relacionado con alguna longitud de correlación ξ , el cual es un parámetro físico que indica la interacción entre sitios y enlaces. En este sentido, si $\Omega \rightarrow 1$ implica que $\xi \rightarrow \infty$, esto quiere decir que la densidad de los “parches” homogéneos en la red aumenta, causando que la cantidad de “secciones” con características similares sea mayor, mientras que si $\Omega \rightarrow 0$ implica que $\xi \rightarrow 0$ aumentando la heterogeneidad de la red [6].

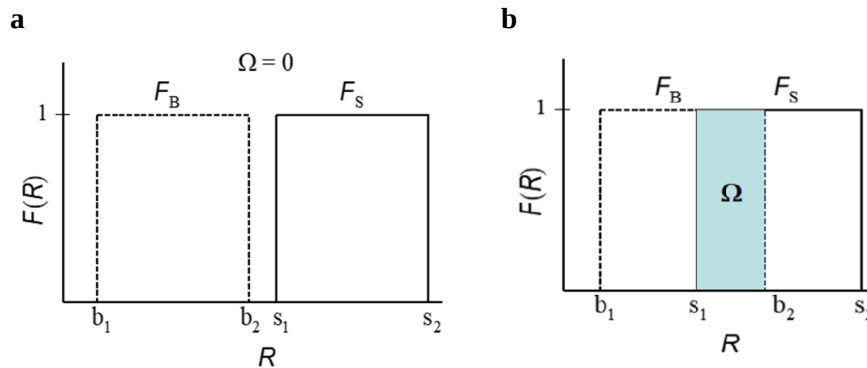


Figura 2.2. a) Funciones de distribución de densidad uniformes para enlaces (---) y para sitios (—) no traslapadas. b) El área sombreada muestra el traslape entre las distribuciones.

2.2 Construcción del cúmulo infinito de percolación

Dentro de las redes correlacionadas existen conexiones en las cuales puede viajar un flujo, a estas zonas se les puede llamar cúmulos percolantes, sin embargo, algunos cúmulos no podrán atravesar de un lado a otro, y quedará atrapados. Mientras el flujo que pueda moverse a través de toda la red da lugar al cúmulo percolante infinito. Dentro de la teoría de percolación se puede brindar mayor atención al umbral de percolación (ρ), el cual está relacionado con el cúmulo infinito de percolación, el cual cruza todo el espacio de la red. Dentro de la percolación se puede visualizar la idea de percolación de sitios, para poder simplificar el estudio de la conexidad entre ellos. En general, un cúmulo de percolación es un aglomerado en una red que puede formar islas o entrampamientos, mientras un cúmulo infinito de percolación es un espacio de una “sola pieza”.

Para determinar el umbral de percolación se puede utilizar un algoritmo para etiquetar cúmulos dentro de una red numérica, este procedimiento es conocido como el método de

Hoshen - Kopelman (HK) [36]. El cúmulo de percolación está formado por un grupo de sitios vecinos (nn) que atraviesan la red de un extremo a otro en una dirección determinada y el algoritmo del método de HK es la herramienta que se utiliza para identificar los grupos de las celdas contiguas dentro de la red en 2D o 3D. Este método fue desarrollado para estudiar fenómenos de percolación clásica y distribución de cúmulos, etiquetando múltiples cúmulos y concentraciones críticas [6]. A continuación, se presentan una breve descripción del algoritmo utilizado en el método de HK.

El algoritmo HK utiliza en una matriz de 0 y 1, la cual representa la red cuadrada, por ejemplo, en donde 1 indica a los sitios ocupados y 0 corresponde a sitios vacíos. El proceso que realiza el algoritmo es el siguiente:

Inicia la lectura del primer sitio de la matriz (a_{11}) con el cual se ocupa el criterio de magnitud numérica, si cumple el criterio es aceptado de lo contrario se rechaza. En las matrices de las redes correlacionadas, se hace un “barrido” uno a uno de todos los sitios del primer renglón, al terminar continúa con el siguiente renglón, y así de manera sucesiva hasta que se terminan todos los renglones. También, se puede hacer el barrido por columnas, pero en este caso se hizo con renglones. Cada uno de los sitios adquiere una etiqueta, si el sitio es similar a la de un sitio vecino se ocupa la misma etiqueta, en caso de estar muy alejado del criterio de asignación, por ejemplo, utilizando la probabilidad de ocupación, se le colocará otra etiqueta. De esta manera se van colocando las etiquetas hasta terminar con todos los sitios de la red, donde se pueden formar islas de sitios similares, y al terminar de analizar toda la red se termina formando los cúmulos, los cuales pueden contener un cúmulo percolante que atraviesa toda la red. En la Figura 2.3 se muestra el etiquetado de cúmulos en una red 2D [6].

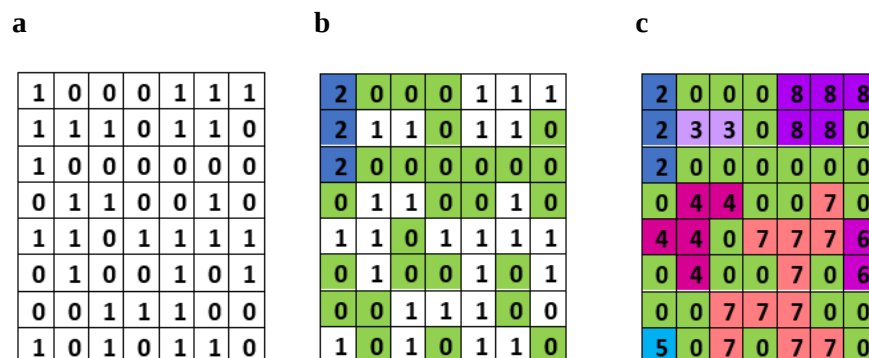


Figura 2.3. En la imagen **a)** se tiene una representación de una red regular en 2D con valores asignados de 0 y 1. El 0 representa sitios vacíos y el 1 representa lugares ocupados. En **b)** se observa cómo se van etiquetando cada uno de los sitios con un código diferente, en este caso un código de color y numérico, mientras que **c)** se observa como la matriz se encuentra completamente etiquetada con el código de colores.

2.3 Simulación de la reacción

El método de Monte Carlo dinámico (DMC) se ha utilizado para la simulación de reacciones, entre ellas la reacción de oxidación de CO en Pt (100). Se ha visto que este método es útil para modelar comportamientos y fenómenos en donde las moléculas tienen movimientos, haciendo uso de números al azar para realizar pasos individuales e independientes. A diferencia del método de Monte Carlo clásico (MC), que se ha empleado para estudiar sistemas en equilibrio, el método DMC se utiliza para investigar sistemas que no están en equilibrio. Este método se aplica principalmente para analizar el comportamiento de los adsorbatos en superficies [35].

La reacción catalítica de oxidación de CO evoluciona de forma temporal y el DMC tiene la capacidad de medir la trayectoria de cada especie en el tiempo. Cada paso de la reacción tiene una constante de velocidad asociada por unidad de tiempo, para que pueda llevarse a cabo. El estudio de reacciones químicas se puede realizar por el “método de selección al azar” (RSM) propuesto por Gillespie [37], el cual puede ser adaptado a la reacción de la manera siguiente:

- I. Una celda de la superficie se selecciona al azar con una probabilidad $1/N$, donde N indica el número total de celdas (sitios) existentes en la red;
- II. un proceso i se escoge al azar (por ejemplo: desorción, difusión, etc.) con una probabilidad W_i/R , donde R es la suma de las velocidades de transición de todos los posibles procesos (con excepción de adsorción), es decir, la velocidad de transición total del sistema:

$$R = \sum_i W_i \quad (2.4)$$

- III. si el proceso seleccionado i se puede llevar a cabo sobre la celda elegida, entonces ese proceso se efectúa, y
- IV. después de que una celda es seleccionada, el tiempo se incrementa un Δt , de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta t = -\frac{\ln \xi}{NR} \quad (2.5)$$

donde ξ es un número seleccionada al azar de acuerdo con 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. Nótese que, en este caso el valor de ξ no corresponde a la longitud de correlación.

El modelo que explica la formación de fenómenos no lineales, como oscilaciones cinéticas y la formación de patrones en el sistema fue propuesto por Gelten *et al.* en 1998 [38]. Se estableció que estos fenómenos se originan debido al acoplamiento entre los reactantes de la fase gas y los diferentes procesos que ocurren sobre la superficie catalítica, como son la adsorción de los gases y la desorción, difusión y reacción de las especies

adsorbidas [34]. El modelo desarrollado por Gelten y colaboradores se conoce como modelo HS y representa a una red cuadrada 2D y considera dos simetrías geométricas: hexagonal (H) y cuadrada (S) [37, 38]. El modelo HS es capaz de imitar el plano del cristal (100), como el arreglo de la superficie de Pt(100), ya que considera la reconstrucción y reestructuración de estas dos fases, además de los principales procesos que ocurren sobre la superficie. Con este modelo fue posible explicar los diferentes fenómenos espaciotemporales que se forman durante el transcurso de la reacción, los cuales siguen un mecanismo sincronizado. La velocidad de adsorción de $\text{CO}_{(\text{gas})}$ es diferente en los sitios hexagonales en comparación a los sitios cuadrados del cristal de Pt(100), la adsorción se lleva a cabo en los sitios superficiales, como se puede observar en la Figura 2.4. En esta figura, el color morado indica la primera capa de átomos; siendo estos los sitios superficiales del cristal, mientras que el color azul corresponde a la segunda capa. Los coeficientes de adsorción son casi iguales para ambos tipos de sitios; en el modelo HS las moléculas de $\text{CO}_{(\text{gas})}$ pueden adsorber tanto en la fase H como en la fase S (también en el experimento lo hacen, no es exclusivo del modelo) y por simplicidad la velocidad de adsorción de $\text{CO}_{(\text{gas})}$ se consideran iguales para las dos simetrías [34].

Los experimentos muestran que el $\text{O}_{2(\text{gas})}$ necesita dos sitios adyacentes de la superficie para adsorber y disociar en oxígeno atómico [34]. Los coeficientes de adsorción para el $\text{O}_{2(\text{gas})}$ son diferentes en ambos sitios. Por tanto, en el modelo HS se considera únicamente la adsorción disociativa del $\text{O}_{2(\text{gas})}$ en el arreglo S en sitios superficiales del cristal del Pt(100), de esta forma se asemeja a la adsorción de CO en los sitios S, siendo estos sitios donde se lleva a cabo la reacción [26].

El flujo de adsorción de $\text{CO}_{(\text{gas})}$ y $\text{O}_{2(\text{gas})}$ se determinan con la ecuación de Hertz-Knudzen [24], la cual está descrita en la ecuación 2.6:

$$J_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i kT}} \quad (2.6)$$

donde J_i es el flujo de moléculas de CO u O_2 en $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$, p_i es la presión parcial de $\text{CO}_{(\text{gas})}$ o de $\text{O}_{2(\text{gas})}$, m_i es la masa de CO u O_2 , k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Mientras, la velocidad de adsorción está dada por W_i , la cual describe como las partículas son adsorbidas sobre el área superficial de la celda por segundo:

$$W_i = J_i \times A \times S_{0i} \quad (2.7)$$

donde A es el área de las celdas por m^2 , en este caso de Pt(100), y S_{0i} es el coeficiente de adsorción inicial de CO u O_2 .

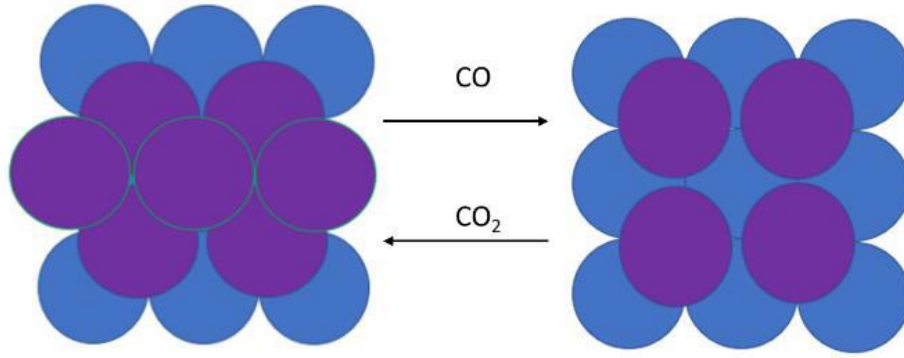


Figura 2.4. Reconstrucción y reestructuración de la superficie de Pt(100). En color morado se indican los arreglos o simetrías que adoptan los sitios en la primera capa del metal en donde ocurren el proceso de adsorción.

La velocidad del proceso de difusión de $\text{CO}_{(\text{gas})}$ que se adsorbe sobre la superficie del metal se puede medir experimentalmente, debido a que las moléculas de $\text{CO}_{(\text{gas})}$ tienen una alta movilidad en cualquier tipo de superficie metálica. El proceso de difusión puede llevarse a cabo sobre cualquier tipo de sitios superficiales y entre las dos configuraciones [17]. La velocidad de este proceso se mide con la ecuación de Arrhenius [17], de acuerdo con:

$$W_i = \nu e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.8)$$

donde ν es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación para el $\text{CO}_{(\text{ads})}$ u $\text{O}_{(\text{ads})}$, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Como el oxígeno adsorbido se encuentra fuertemente anclado a la superficie en la fase S del Pt(100) y a una temperatura debajo de 600 K no sucede el proceso de difusión, por tanto, no se considera este evento en la simulación [34].

De igual forma como se adsorben los gases, se puede llevar a cabo el proceso de desorción. En el caso particular de la reacción de oxidación de CO en Pt(100) se puede desprender $\text{CO}_{(\text{ads})}$ de ambos tipos de sitios H y S. El proceso de desorción del oxígeno no ocurre debido a la fuerza con la que este se ancla a la superficie. En consecuencia, la velocidad del proceso de desorción del $\text{CO}_{(\text{ads})}$ se determina con la ecuación (2.8).

Además, en la simulación se toma en cuenta la reacción que ocurre entre el $\text{CO}_{(\text{ads})}$ y el $\text{O}_{(\text{ads})}$ que se encuentran en sitios adyacentes. El CO_2 desorbe hacia la fase gas inmediatamente después de la formación. La reacción se lleva a cabo en la fase 1×1 , de igual forma puede suceder en la frontera entre las fases H y S, cuando una partícula de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ se encuentra en la fase H y tiene como primer vecino a un $\text{O}_{(\text{ads})}$ en el arreglo 1×1 . La velocidad de reacción entre las dos especies se calcula con un factor de frecuencia y una energía de activación apropiados de acuerdo con la ecuación (2.8).

Finalmente, dentro de los resultados experimentales se muestra una transición de los sitios $H \rightarrow S$, ésta se lleva a cabo por los fenómenos de nucleación y entrapamientos de las moléculas de CO adsorbido sobre la superficie de Pt(100) en la fase H [34]. En el momento que ocurre la reacción de CO + O adsorbidos en los sitios cuadrados se produce la desorción de $CO_{2(gas)}$, ocasionando que sitios de la fase S queden vacíos, que con una cierta probabilidad se reestructuran de la forma $S \rightarrow H$, como se muestra en la Figura 2.4. La velocidad para ambos procesos de reconstrucción y reestructuración de las fases $H \rightleftharpoons S$ se calculan con la ecuación (2.8).

2.4 Medición de dimensión fractal y lagunaridad

2.4.1 Dimensión fractal (d_f)

El método de conteo de cajas se emplea para el cálculo de la dimensión fractal en fractales no matemáticos. En este método se utiliza una escala de medida ε (épsilon) que representa la longitud adimensional del lado de un cuadrado. Esta escala se relaciona con la dimensión euclídea de la siguiente manera: en un objeto la escala de medida ε es utilizada para el cálculo del valor geométrico o magnitud $N(\varepsilon)$ mediante:

$$N(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^D \quad (2.9)$$

donde D representa la dimensión de la escala de medida ε , donde D corresponde a 0 para el punto, 1 para una recta, 2 para una superficie y 3 para un volumen. Si se generaliza el concepto de la dimensión a los números fraccionarios se obtiene una dimensión fractal d_f .

Existen diferentes formas de medir la dimensión fractal para objetos no matemáticos, en este trabajo se utilizaron dos de ellas: 1) el método de conteo de cajas y 2) el de desplazamiento de caja.

2.4.1.1 Método de conteo de cajas (BC)

Este método consiste en seleccionar diferentes tamaños de cajas, las cuales se superponen sobre el objeto fractal, de tal forma que se pueda contar cuantas cajas de cada tamaño se necesitan para cubrirlo. Después se hace una gráfica, en la cual los ejes están asociados a un comportamiento lineal de los puntos $\log N(\varepsilon)$ con respecto a $\log(\varepsilon)$, en donde la pendiente es la dimensión fractal. Entre mejor sea la correlación de la recta graficada, la existencia de la dimensión fractal es más exacta. La forma más común para medir la dimensión fractal propuesta por Mandelbrot es la siguiente [2]:

$$D = \frac{-\log(N(\varepsilon))}{\log \varepsilon} \quad (2.10)$$

donde D ahora se define como d_f para no confundirla con la dimensión euclídea.

Este método se ha utilizado para la medición tanto de fractales matemáticos como objetos de la vida cotidiana que pueden ser fractales no matemáticos. Estos últimos pueden tener algunos problemas para medirlos de forma adecuada, debido a que están limitados por la calidad de la imagen o por el tamaño mínimo de la caja que se llegue a utilizar [2]. Como ejemplos, de la medición de la dimensión fractal mediante el método de BC se muestran: a) la carpeta de Sierpinski, el cual es un fractal matemático (Figura 2.5), y b) la mineralización de sulfuros de Cerro Colorado, Río Tinto (España), el cual es un fractal no matemático (Figura 2.6) [39].

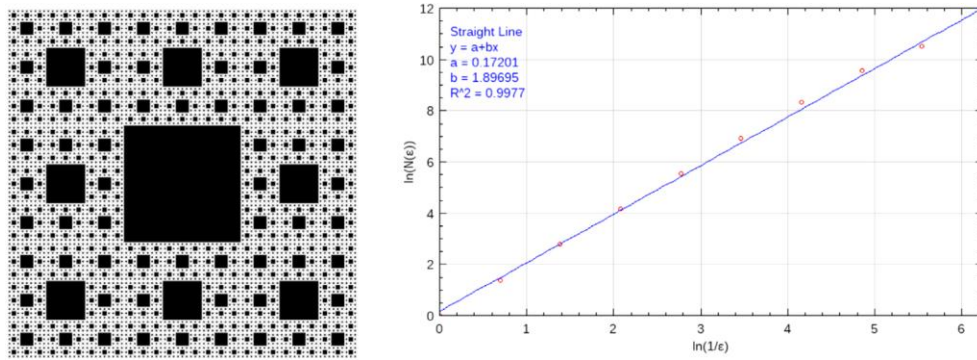


Figura 2.5. Medición de la dimensión fractal por el método de conteo de cajas de la carpeta de Sierpinski ($d_f = 1.89695$).

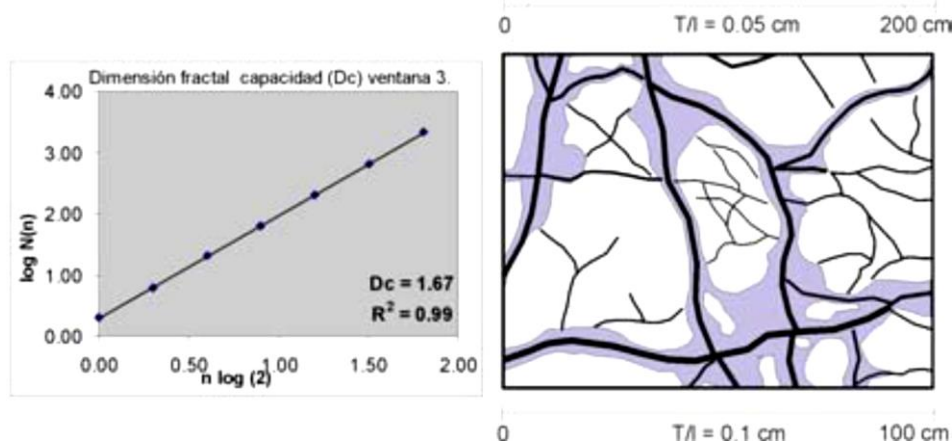


Figura 2.6. Medición de la dimensión fractal de mineralización de sulfuros de Cerro Colorado, Río Tinto (España) ($d_f = 1.67$).

2.4.1.2 Método de desplazamiento de cajas (SB)

El método de desplazamiento de cajas inicialmente fue utilizado para la medición de la lagunaridad, posteriormente fue modificado por Cheng para medir la dimensión fractal (1997) [40]. El método SB básicamente se construye por muestras de diferentes tamaños de cajas que se desplazan sobre la imagen, hasta formar una cuadrícula en todas las direcciones posibles sobre ella. Se usa un proceso en el cual la "ampliación" comienza con un cuadro de tamaño mínimo (este puede ser de 1 píxel), que se amplía constantemente a un tamaño específico más pequeño que el tamaño máximo de la imagen (los píxeles totales de la imagen). Las mediciones realizadas por cada medida de los cuadros se gráfica y se obtiene la pendiente, que es igual a la dimensión fractal [2].

2.4.2 Lagunaridad

Debido a que la dimensión fractal no puede describir propiamente “que tan fractal es una estructura” se necesita una herramienta que ayude a diferenciar, a una escala de longitud dada, qué tan similares son las diversas regiones de las estructuras geométricas con respecto a las otras. A diferencia de la dimensión fractal que mide cuánto espacio llena la estructura, la lagunaridad (L) mide como están distribuidos los espacios vacíos en la misma estructura. Mandelbrot acuñó el término para describir el grado de homogeneidad que tiene un patrón espacial: los objetos con baja lagunaridad son homogéneos y son invariantes ante los cambios de escala, esto se debe a que las lagunas presentan tamaños similares. Al contrario, los objetos con alta lagunaridad son heterogéneos, en ellos las lagunas que se presentan son de diversos tamaños y no son invariantes al cambio de escala. En resumen, la lagunaridad mide la fracción ocupada del espacio característico y la distribución de patrones en éste. La forma de medir la lagunaridad es por el método de desplazamiento de cajas, a diferencia de la dimensión fractal que está representada por la pendiente, la lagunaridad se observa al tener una tendencia lineal en la gráfica realizada [39]. En la Figura 2.7 se puede observar el desplazamiento de una caja con cierto tamaño por el método SB sobre la carpeta de Sierpinski.

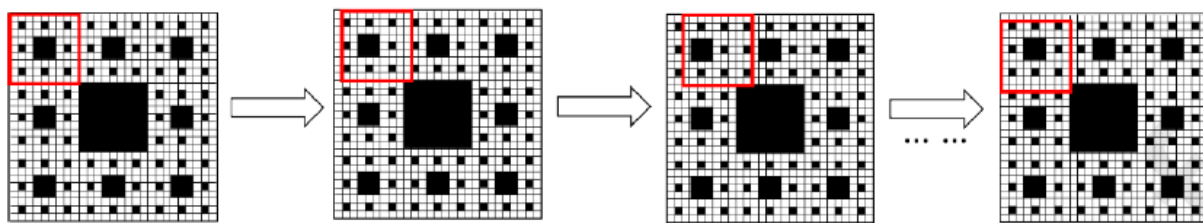


Figura 2.7. Método de desplazamiento de cajas sobre la carpeta de Sierpinski.

La medición de la lagunaridad para el desplazamiento de cajas de tamaño r es:

$$L(r) = \frac{\sum S^2 P(S, r)}{(\sum S P(S, r))^2} \quad (2.11)$$

donde la probabilidad $P(S, r)$ de la masa S contenida en cada tamaño de caja r (o box size = BS) está dada por:

$$P(S, r) = \frac{n(Sr)}{N(r)} \quad (2.12)$$

aquí $n(Sr)$ indica el número de cajas de tamaño r deslizadas sobre la imagen con masa S y $N(r)$ es el número total de cajas de tamaño r para cubrir la imagen, $(\sum S P(S, r))^2$ es primer momento de la distribución al cuadrado, que corresponde a la suma de probabilidades con masa S para un tamaño dado de caja r , $\sum S^2 P(S, r)$ es el segundo momento que corresponde a la suma del cuadrado de probabilidades.

CAPITULO 3

3. Medición de propiedades estáticas de las redes correlacionadas

Por medio de las simulaciones de MC se generaron 10 redes a 11 diferentes traslapes: 0, 0.396, 0.499, 0.604, 0.708, 0.792, 0.833, 0.875, 0.885, 0.891 y 0.896. A partir de estas 110 redes se realizó un tratamiento estadístico con el cual se seleccionaron un número menor de redes para realizar los análisis propuestos. De forma breve, este tratamiento consistió en 1) medir la dimensión fractal de cada cúmulo infinito de percolación y 2) elegir los 5 cúmulos con mayor frecuencia en tal medición para cada traslape de red. Se tomaron intervalos en las frecuencias de la medición de la dimensión fractal, con los valores a 2 cifras significativas. Estas redes seleccionadas sirvieron para hacer las mediciones que se describen a continuación.

3.1. Longitud de correlación (ξ)

Haciendo un análisis estadístico de los tamaños de sitios y/o enlaces, se encuentra que existe una distancia o longitud de correlación (ξ) asociada a la topografía de la red, el cual está relacionada con el traslape (Ω) y las funciones de distribución de sitios y enlaces. Los elementos están separados por una distancia r definida y asignados mediante un coeficiente de correlación $C(r)$ el cual decae de forma exponencial, este comportamiento es representado de forma aproximada como:

$$C(r) \approx e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (3.1)$$

donde ξ mide la relación estadística directa que mantienen los elementos a la distancia r dentro de la red numérica.

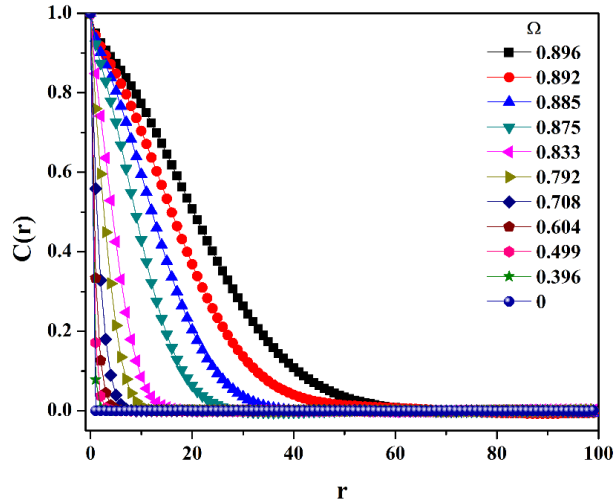


Figura 3.1. Representación gráfica del coeficiente de correlación sitio-sitio medido a diferentes traslapes.

En este trabajo se mide el coeficiente de correlación y la respectiva longitud de correlación utilizando únicamente los elementos de la red que sean sitios, los enlaces no se toman en cuenta. Una vez que se tienen las redes construidas se procede a determinar tal coeficiente, cuyo comportamiento se muestra en la Figura 3.1. Se observa que a medida que el traslape aumenta el coeficiente de correlación decae de forma exponencial y lenta, en otras palabras, el coeficiente se dispersa a una mayor distancia r cuando Ω aumenta.

Tabla 3.1. Longitudes de correlación obtenidas a partir del comportamiento de los coeficientes de correlación (Figura 3.1). SD_{ξ} significa la desviación estándar de ξ .

Ω	ξ	SD_{ξ}
0.0000	0.0000	0.0000
0.3958	0.3907	0.0026
0.4999	0.5689	0.0058
0.6041	0.9272	0.0175
0.7082	1.8075	0.0345
0.7915	3.5911	0.1705
0.8332	5.7521	0.3568
0.875	12.221	0.8013
0.8854	20.7351	1.6313
0.8915	29.058	2.2894
0.8958	37.465	2.7086

En la Tabla 3.1 se presenta la aproximación de la longitud de correlación con respecto al traslape, obtenida por los ajustes exponenciales realizados de los comportamientos observados en la Figura 3.1. Aquí se puede destacar que para $\Omega = 0$ el ajuste exponencial dio

un valor de $\xi = 0.13$, esto quiere decir que un sitio y otro están correlacionados a una longitud de 0.13 unidades de red (u.r.), como el valor es muy pequeño, incluso lejano a 1 u.r., entonces tal valor es depreciable y para fines prácticos se le asigna el valor de 0 u.r. a ξ . Este mismo criterio se tomó para los traslapes 0.104, 0.208 y 0.292, en donde sus longitudes de correlación fueron similares, es decir, $\xi < 0.2$ u.r., y se observó un cambio perceptible en ξ cuando el valor de $\Omega > 0.39$.

En la Figura 3.2 se muestra el comportamiento de los valores reportados en la Tabla 3.1 y el ajuste correspondiente. Se observa que las barras de error son de mayor tamaño después de que $\Omega = 0.85$, esto se debe a que los “parches” o agrupaciones causadas por la semejanza de sitios en la red aumentan su densidad y tienden a ser más homogéneas.

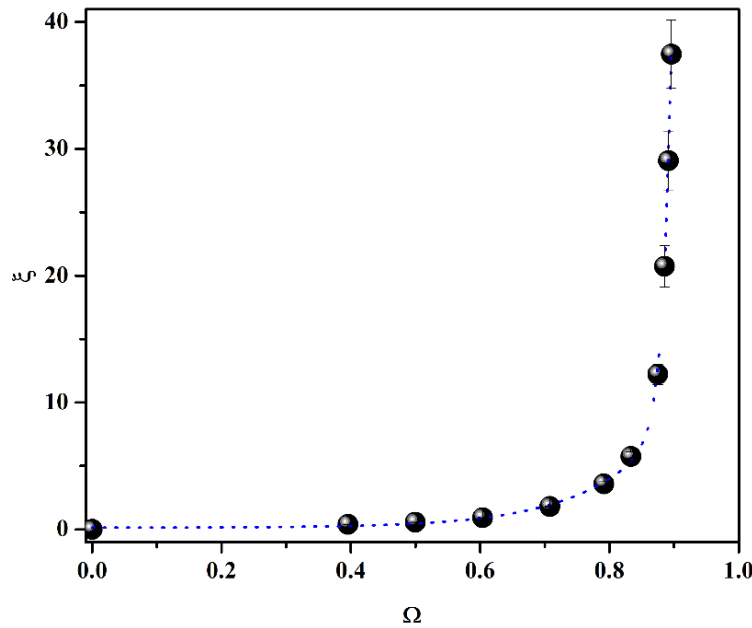


Figura 3.2. Comportamiento Ω vs ξ de las redes analizadas. Las barras indican los valores de las desviaciones estándar. La línea punteada indica el ajuste de los puntos. El ajuste se realizó con el software Origin Pro 8SR0 v8.0724(B724).

Además, en esta figura se observa que a medida que se incrementa el traslape la longitud de correlación entre los sitios de la red aumenta. Como se ha mencionado a $\Omega = 0$ entonces $\xi \sim 0$ y si $\Omega = 1$ entonces $\xi \rightarrow \infty$. El ajuste de los puntos obtenidos en la Figura 3.2 queda como:

$$\xi = Ae^{\frac{\Omega}{a}} + Be^{\frac{\Omega}{b}} + 1.0841 \quad (4)$$

donde:

$$A = -0.02938; a = 2.87108 \times 10^{141}; B = 2.11249 \times 10^{-16}; b = 0.02261$$

3.2 Umbral de percolación (ρ_c)

Como se mencionó en el Capítulo 2 para determinar el umbral de percolación se utilizó el método HK, los cúmulos fueron encontrados con ayuda del Software Wolfram Mathematica versión 12.1, versión para estudiantes. En la Figura 3.3 se presentan algunos cúmulos obtenidos a diferentes traslapes y longitud de correlación. Las imágenes del lado derecho presentan los diversos cúmulos formados y etiquetados en diferentes colores, algunos de estos cúmulos tienen un tamaño pequeño en comparación con otros, esto se puede observar mejor en los traslapes de 0.499 y 0. En las figuras se pueden ver cúmulos muy pequeños, que se encuentran atrapados, lo cual genera una gran cantidad de lagunas dentro del cúmulo infinito de percolación. Como se puede observar en las imágenes en blanco y negro donde se presentan los cúmulos de percolación, la formación de una mayor cantidad de cúmulos atrapados se ve influenciada por el traslape, ya que este es menor y no se generan las conexiones para que puedan formarse cúmulos de mayor tamaño. De igual forma en los traslapes de 0.833 y 0.896 se observan la formación de estos cúmulos, sin embargo, en estos casos la cantidad es menor, esto se debe a que el tamaño del traslape es mayor y el cúmulo infinito de percolación tiene una mayor conexidad, por lo cual se observan una menor cantidad de lagunas dentro de dicho cúmulo, en donde se puede observar la formación de gargantas más anchas.

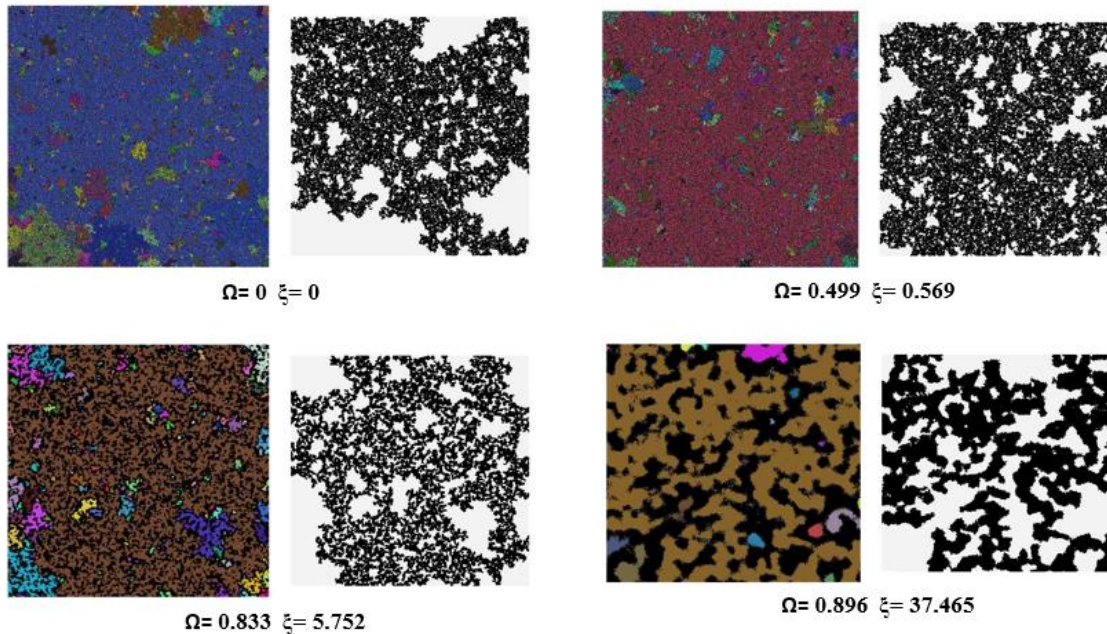


Figura 3.3. Cúmulos percolantes para cuatro redes correlacionadas a diferente traslape. A la derecha de cada esquema se muestran los cúmulos percolantes (color negro), mientras que, del lado izquierdo de dichos esquemas se observan todos los cúmulos formados en diversos colores.

En la Tabla 3.2 se presentan los valores obtenidos de los umbrales de percolación en función de la longitud de correlación para las diferentes redes analizadas.

La Figura 3.4 muestra el comportamiento de los datos presentados en la Tabla 3.2. Se observa que a medida que ξ aumenta ρ_c disminuye hasta $\xi = 12.221$ u.r. A partir de este punto si ξ sigue aumentando ρ_c también lo hace.

La Ecuación 5 describe el ajuste de la curva obtenida en la gráfica anterior. Este comportamiento consta de dos partes: una disminución y un incremento exponenciales, como el observado en la Figura 3.4. El punto mínimo corresponde a $\xi = 12.221$ u.r., esto ocurre porque los granos del cúmulo aumentan de tamaño y de densidad, lo cual esta explicado en la tesis del Dr. Hidalgo, es pertinente señalar que en ese trabajo este análisis se realizó de manera visual [6].

$$\rho_c = \begin{cases} 0.09233 \times e^{-\frac{\xi}{2.9173}} + 0.50298 & \text{si } \xi \leq 12.221 \\ 0.0006738 \times e^{\frac{\xi}{9.38179}} + 0.50233 & \text{si } 12.221 < \xi \end{cases} \quad (5)$$

Tabla 3.2. Valores de los umbrales de percolación obtenidos a partir de las diferentes longitudes de correlación. SD_ρ significa la desviación estándar de ρ_c .

ξ	SD_ξ	ρ_c	SD_ρ
0.0000	0.0000	0.5930	0.0020
0.3907	0.0026	0.5854	0.0015
0.5689	0.0058	0.5808	0.0032
0.9272	0.0134	0.5603	0.0094
1.8075	0.0345	0.5455	0.0046
3.5911	0.1705	0.5310	0.0049
5.7521	0.3568	0.5211	0.0165
12.2210	0.8013	0.5049	0.0061
20.7351	1.6313	0.5083	0.0085
29.0580	2.2894	0.5182	0.0294
37.4650	2.7086	0.5388	0.0177

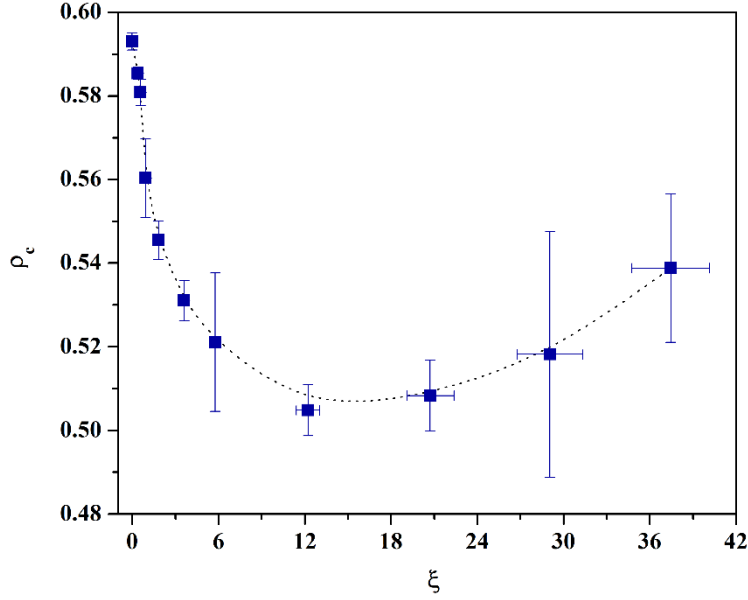


Figura 3.4. Comportamiento del umbral de percolación en función de longitud de correlación.

3.3 Dimensión fractal (d_f)

La geometría del cúmulo infinito de percolación se puede determinar mediante geometría fractal, la cual proporciona información sobre la densidad del cúmulo en diferentes escalas de longitud. Los cúmulos grandes y el cúmulo infinito (percolante) no se presentan como objetos geométricos compactos (ver Figura 3.3), sino que aparecen como objetos tortuosos y con huecos en su interior, de tal forma que el cúmulo infinito de percolación no varía con su longitud lineal, como ocurriría para un objeto normal en el espacio euclidiano.

El cúmulo infinito de percolación es un objeto fractal y se puede estimar su comportamiento geométrico mediante la dimensión fractal, el método más utilizado para caracterizar cúmulos percolantes en redes y usado en este trabajo fue el método BC. En el caso de las redes correlacionadas obtenidas en este trabajo se han utilizado tamaños de cajas: 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 32 y 64. Retomando lo que se menciona en el Capítulo 2, se grafica en una escala doble-logarítmica, el tamaño del cúmulo infinito de percolación y la pendiente de esta curva corresponde a la dimensión fractal. Para el problema de la percolación clásica de sitios en 2D se tiene reportado en la literatura que $d_f = 91/48 \approx 1.89$. En el caso particular de este trabajo, la dimensión fractal se midió utilizando el software ImageJ [6].

Tabla 3.3. Dimensiones fractales obtenidas para las diferentes longitudes de correlación. SD_f significa la desviación estándar de d_f .

ξ	SD_ξ	d_f	SD_f
0.0000	0.0000	1.8311	0.0103
0.3907	0.0026	1.8206	0.0047
0.5689	0.0058	1.8133	0.0047
0.9272	0.0175	1.7978	0.0051
1.8075	0.0345	1.7648	0.0032
3.5911	0.1705	1.7506	0.0050
5.7521	0.3568	1.7501	0.0169
12.2210	0.8013	1.7508	0.0130
20.7351	1.6313	1.7669	0.0020
29.0580	2.2894	1.7791	0.0063
37.4650	2.7086	1.8070	0.0081

En la Tabla 3.3 se presentan los valores obtenidos de las dimensiones fractales en función de la longitud de correlación para las diferentes redes.

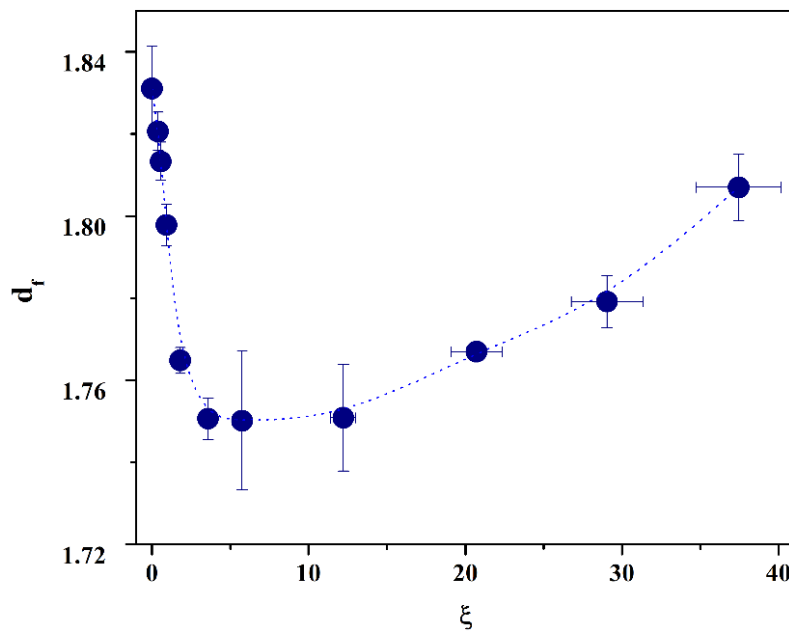


Figura 3.5. Comportamiento de la dimensión fractal en función de la longitud de correlación.

En la Figura 3.5 se muestra el comportamiento de los datos presentados en la Tabla 3.3. Aquí se puede notar que la d_f tiene un comportamiento similar al umbral de percolación, es decir, la d_f disminuye a medida que la ξ aumenta, llegando a un punto mínimo, a partir de ahí la d_f aumenta cuando la ξ aumenta también. Sin embargo, la diferencia entre ambas medidas

radica en que el punto mínimo es diferente, esto es, para el umbral de percolación $\xi_{\min} = 12.221$ u.r. y para la dimensión fractal $\xi_{\min} = 5.752$ u.r., donde $\xi_{\min}$ indica el punto mínimo del valor de la longitud de correlación. Al igual que en el umbral de percolación estos cambios se deben al aumento en el tamaño y la densidad de los granos del cúmulo percolante. Posiblemente, los puntos mínimos son diferentes porque el tamaño de muestra es pequeño a comparación de cómo se reporta en la tesis del Dr. D. R. Hidalgo-Olguín [6].

El ajuste de la curva obtenida en la gráfica de la Figura 3.5 está dado por la siguiente ecuación:

$$d_f = \begin{cases} 0.10348 \times e^{-\frac{\xi}{1.30422}} + 1.74269 & \text{si } 0 \leq \xi \leq 5.7521 \\ 0.00961 \times e^{\frac{\xi}{19.20139}} + 1.73823 & \text{si } 5.7521 < \xi \leq 37.465 \end{cases} \quad (6)$$

3.4 Determinación de la lagunaridad (L)

Debido a que la dimensión fractal no puede describir propiamente “que tan fractal es una estructura” se necesita una herramienta que ayude a diferenciar, a una escala de longitud dada, qué tan similares son las diversas regiones de las estructuras geométricas con respecto a las otras. A diferencia de la dimensión fractal que mide cuánto espacio llena la estructura, la lagunaridad (L) mide como están distribuidos los espacios vacíos en la misma estructura. Mandelbrot acuñó el término para describir el grado de homogeneidad que tiene un patrón espacial; los objetos con baja lagunaridad son homogéneos y son invariantes ante los cambios de escala, esto se debe a que las lagunas presentan tamaños similares. Al contrario de los objetos con alta lagunaridad, estos son heterogéneos, en ellos las lagunas que se presentan son de diversos tamaños y no son invariantes al cambio de escala. En resumen, la lagunaridad mide la fracción ocupada del espacio característico y la distribución de patrones en éste.

Para determinar la lagunaridad, en este trabajo se utilizó el método de desplazamiento de cajas, el cual se realizó por medio del software ImageJ con ayuda del plugin Frac Lac. Esta forma de medir la lagunaridad fue calibrada haciendo la reproducción del trabajo reportado por Luo y Lin [41], para el uso del método se ocuparon cajas con 16 tamaños diferentes: 1, 2, 3, 4, 6, 10, 16, 25, 40, 63, 100, 123, 158, 251, 398 y 631. Cabe señalar que la calibración fue reportada en la tesis del Dr. David R. Hidalgo O. [6].

Con los datos que se obtuvieron se realizó la Figura 3.6, en la cual se puede observar que el volumen elemental representativo es de aproximadamente 6.5, coincidiendo con el reportado en [6]. Las curvas obtenidas con cada longitud de correlación presentan una zona que indica que los cúmulos percolantes tienen geometría fractal, esto se debe a que existen tendencias lineales en cada una de las curvas. Por ejemplo, para $\xi = 0$ la curva tiene una tendencia casi lineal, como se detalla en la Figura 3.7, por lo cual se puede considerar un fractal verdadero como lo mencionan Allain y Cloitre [8]. Esto es lógico debido a que este

cúmulo se obtuvo de una red totalmente aleatoria y la $d_f = 1.8311$, el cual es un valor cercano al reportado en la literatura ($d_f = 1.89$).

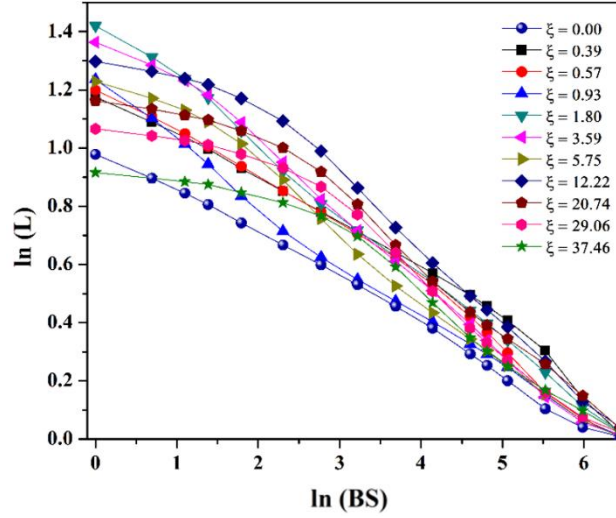


Figura 3.6. Comportamiento de la lagunaridad en función del tamaño de cajas (BS).

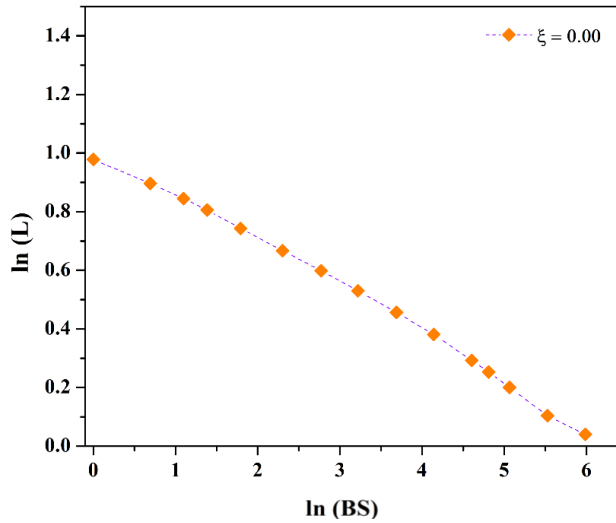


Figura 3.7. Comportamiento de la lagunaridad en función del tamaño de caja para la $\xi = 0$.

En la Figura 3.8. se puede observar con mayor claridad que la lagunaridad no presenta el mismo comportamiento referido en la tesis del Dr. Hidalgo [6]. Por ejemplo, a valores de $\xi \leq 0.93$ u.r. las concavidades de las curvas encontradas por el Dr. Hidalgo son hacia arriba, mientras que, las reportadas en este trabajo no tienen un comportamiento homogéneo, esto es, en una curva se pueden observar cambios de concavidad. Sin embargo, si se puede notar que algunas longitudes de correlación tienen comportamientos similares, como es el caso de $\xi = 37.46, 29.06, 20.74$ y 12.22 u.r. (Figura 3.8d), donde las curvas presentan las mismas tendencias. Posiblemente, esto se debe a que Ω está en un intervalo de 0.875 a 0.896 , lo cual

genera redes más homogéneas, es decir, son bastante parecidas entre ellas. En el caso de la Figura 3.8b la curva de $\xi = 1.80$ u.r. es una línea casi recta, por lo cual también se tiene un fractal verdadero como lo menciona el Dr. Hidalgo [6] y Allain y Cloitre [8]. Este punto es interesante de examinar, pues quizá a partir de aquí las propiedades del fractal están cambiando, ya que las curvas presentan concavidades diferentes. Sin embargo, es un tema que no es parte de este trabajo. Para las curvas de la Figura 3.8a, en las que $\xi = 0.39$ y 0.57 u.r., se percibe que ciertas secciones de estas se sobreponen, lo cual indica que algunas partes de las redes tienen características similares. Por último, en la Figura 3.8c se ve que las concavidades de las curvas están ligeramente hacia arriba después de $\xi = 1.80$ u.r. para cajas de tamaños grandes ($BS \geq 25$), mientras que las concavidades tienden hacia abajo cuando el tamaño de las cajas disminuye.

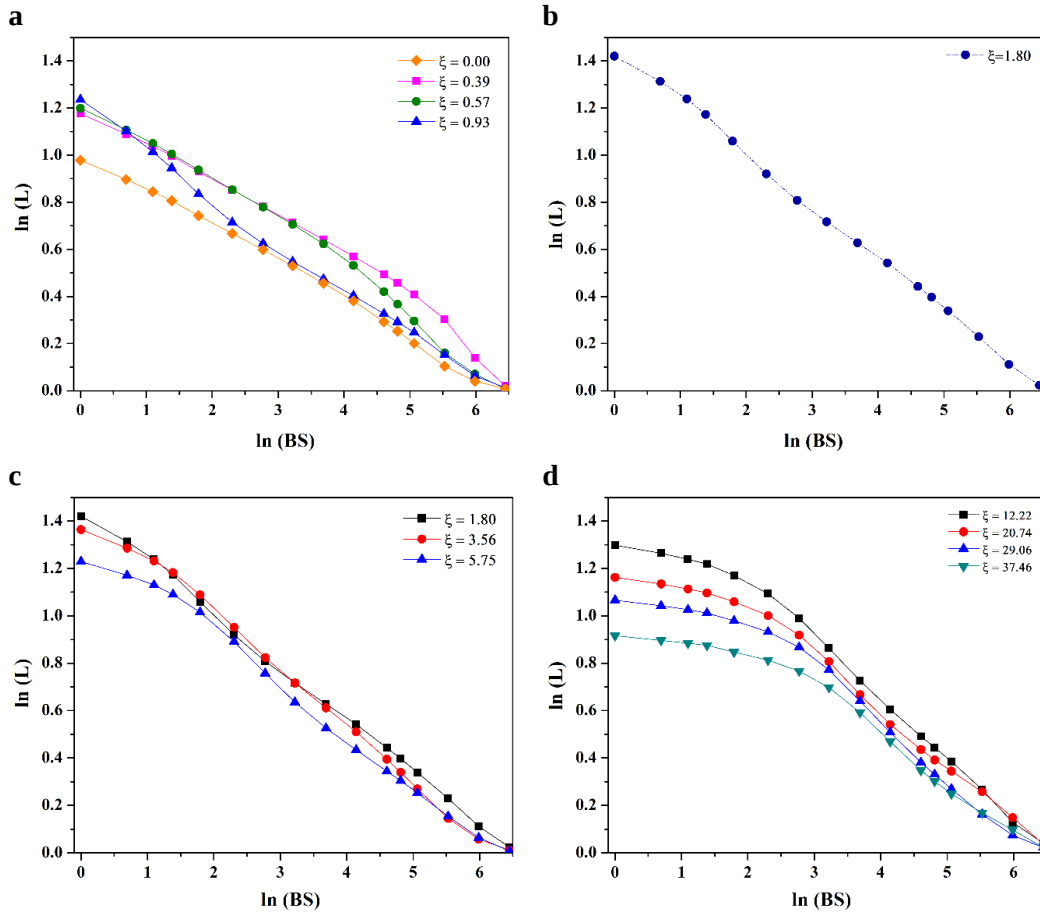


Figura 3.8. Comportamiento de la lagunaridad en función del tamaño de cajas.

A fin de conocer la geometría fractal de los cúmulos percolantes, a través de la medición de la lagunaridad, se tomó la parte lineal de cada una de las curvas, la cual representa la geometría fractal. Se realizó un ajuste lineal con los puntos seleccionados y se extrapoló para cada modelo, obteniendo la misma cantidad de puntos. En la Figura 3.9 se observa que el ajuste para $\xi = 0$ y 1.80 es similar a los datos reales, con ello se comprueba que se tiene un fractal verdadero.

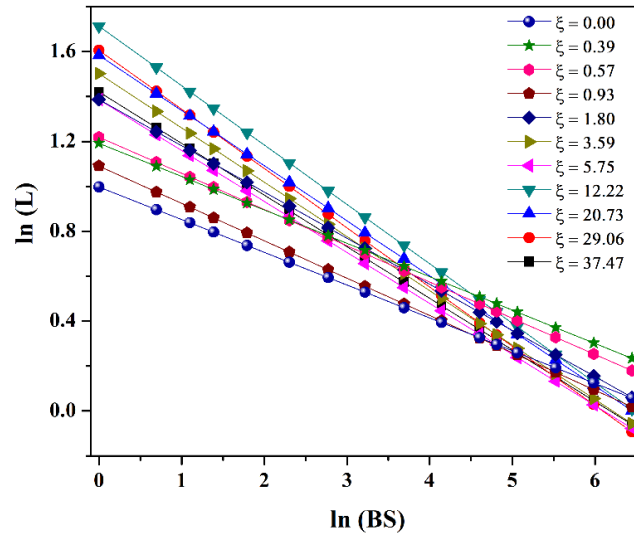


Figura 3.9. Comportamiento de la lagunaridad en función del tamaño de caja en la zona lineal que corresponde al comportamiento fractal.

En la Tabla 3.4 se presentan las pendientes (m) de cada uno de los ajustes lineales para cada longitud de correlación. En esta tabla se aprecia que algunas pendientes son casi paralelas independientes de ξ , el desplazamiento que se nota entre los comportamientos se debe al cambio de la ordenada al origen (b).

Al realizar la comparación con las redes reportadas en la tesis del Dr. Hidalgo [6], en este trabajo no se observa el mismo comportamiento (ver Figura 3.9). Esto se debe a la cantidad de redes utilizadas, es decir, aquí se trabaja con 5 redes seleccionadas de una muestra de 10 redes a diferentes ξ , mientras que en el trabajo del Dr. Hidalgo se hicieron los análisis de 10 redes a partir de una muestra de 100 redes. Sin embargo, al igual que en la tesis realizada por el Dr. Hidalgo, se observa que el comportamiento de la lagunaridad es de tipo sobrejectivo y biunívoco con respecto a la longitud de correlación.

Tabla 3.4. Pendientes de los ajustes lineales con su respectiva ξ .

m	b	ξ
-0.1458	0.9977	0.0000
-0.1486	1.1922	0.3900
-0.1613	1.2192	0.5690
-0.1662	1.0900	0.9270
-0.2055	1.3856	1.8080
-0.2417	1.5018	3.5910
-0.2269	1.3862	5.7520
-0.2643	1.7123	12.2210
-0.2452	1.5823	20.7350
-0.2636	1.6061	29.0580
-0.2297	1.4205	37.4650

CAPITULO 4

4. Simulación de la reacción de oxidación de CO₂ sobre Pt(100)

4.1 Método de simulación

Como se ha mencionado en el Capítulo 2 se ha utilizado el método DMC para estudiar la reacción de oxidación de CO en Pt(100), la cual presenta oscilaciones espaciotemporales durante el transcurso del tiempo (ver sección 1.3.2, Capítulo 1). Empleando el DMC se obtuvieron datos de la velocidad de generación de CO_{2(gas)} y se han graficado contra el tiempo, donde se han observado las oscilaciones temporales y la formación de patrones espaciales durante la reacción. Cada simulación se ha realizado utilizando diferentes valores de difusión del CO adsorbido y un tiempo mínimo de $t = 500$ s. Es pertinente mencionar que las velocidades de los otros procesos se mantienen constantes. La Tabla 4.1 muestra un resumen acerca de los parámetros utilizados para determinar las velocidades de cada proceso. En todas las simulaciones la temperatura se mantuvo constante a 490 K. Cabe señalar que las simulaciones realizadas en este trabajo han permitido tener un mejor conocimiento acerca del sistema, como se describe en las secciones de este capítulo.

Tabla 4.1 Parámetros utilizados en las simulaciones. Comparación con los valores experimentales tomados de la literatura. Los valores experimentales pueden ser consultados en las Ref. [24, 34, 42] y las referencias citadas en esos trabajos.

Proceso	p_{exp} (Pa)	p_{sim} (Pa)	S_0^{exp}	S_0^{sim}
adsorción CO	$\approx 1 - 5 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	≈ 0.8	0.8
adsorción O ₂	$\approx 2 - 5 \times 10^{-2}$	4×10^{-2}	≈ 0.1	0.1
	v_{exp} (s ⁻¹)	v_{sim} (s ⁻¹)	E_a^{exp} (kJ/mol)	E_a^{sim} (kJ/mol)
desorción CO	$4 \times 10^{12} - 3 \times 10^{15}$	1×10^{13}	115 – 159	140
producción CO ₂	$2 \times 10^8 - 10^{10}$	2×10^{10}	50 – 100	84
1 × 1 → hex	$2.5 \times 10^{10} - 5 \times 10^{11}$	6×10^{10}	103 – 107	106
hex → 1 × 1	-	0.015	≈ 0	0
difusión CO		5 – 90		

4.2 Análisis de las velocidades de producción de CO_{2(gas)}

Las velocidades de difusión de CO adsorbido (W_{dif}) que se consideraron son: 5, 10, 15, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 75 y 90 s⁻¹. En primer lugar, de estas velocidades de difusión se realizaron las gráficas (producción de CO₂ vs tiempo) y se compararon los niveles de producción de CO_{2(gas)} y el tiempo en el que ocurría, por lo que se descartaron algunas de estas, como las gráficas obtenidas con las velocidades de difusión de 5 y 10 s⁻¹, debido a que el comportamiento temporal es similar a la $W_{dif} = 15$ s⁻¹. También, se descartaron las

velocidades de difusión de 75 y 90 s^{-1} , ya que se producen pocas oscilaciones libres y a tiempos prolongados, lo cual se aleja del experimento, pues las oscilaciones se observan libres y continuas. En segundo lugar, las siguientes velocidades de difusión por descartar estaban entre 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 55 s^{-1} . En estas velocidades el comportamiento es semejante; obteniendo oscilaciones libres, pero la diferencia se encuentra en el tamaño de los valles de las oscilaciones, por lo cual solo se reportan los estudios de $W_{\text{dif}} = 25, 35, 40 \text{ s}^{-1}$.

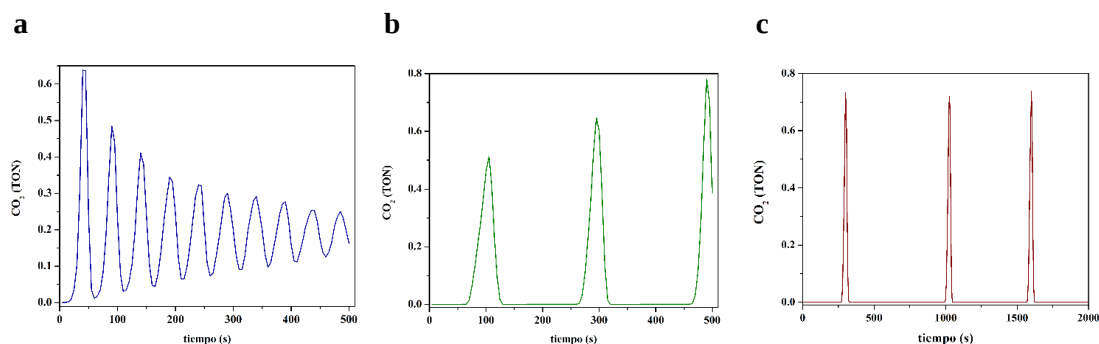


Figura 4.1. Velocidad de producción de CO_2 para la velocidad de difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$: **a)** 5, **b)** 55 y **c)** 75 s^{-1} . Las unidades de la velocidad de CO_2 en la fase gas son cantidad de moléculas producidas por átomo de platino por segundo (TON, del inglés “turn over number”).

En la Figura 4.1 se encuentran ejemplos de los casos descartados: en la Figura 4.1a se presenta el comportamiento de $W_{\text{dif}} = 5 \text{ s}^{-1}$, como se puede observar la oscilación es amortiguada, en la Figura 4.1b se observa una oscilación libre a $W_{\text{dif}} = 55 \text{ s}^{-1}$ y la Figura 4.1c corresponde a $W_{\text{dif}} = 75 \text{ s}^{-1}$, con tres oscilaciones libres aisladas para cada una. En el último caso, el eje de las abscisas de la gráfica se encuentra a diferente escala respecto a las otras dos para apreciar el comportamiento.

En la Figura 4.2 se puede observar la velocidad de producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ con respecto al tiempo a la velocidades de difusión de 25, 35 y 40 s^{-1} , en donde se forman oscilaciones libres para las tres difusiones. La velocidad de difusión del $\text{CO}_{(\text{ads})}$ 25 s^{-1} (Figura 4.2a) tiene una mayor cantidad de oscilaciones formadas en comparación a las velocidades de 35 y 40 s^{-1} . En este sentido, existen diferencias entre la cantidad de oscilaciones en la Figura 4.2b y 4.2c, es decir, el número de oscilaciones disminuye a medida que la velocidad de difusión aumenta. En consecuencia, en la línea base de las gráficas se observa un aumento en el tiempo de los valles entre cada oscilación conforme aumenta la difusión.

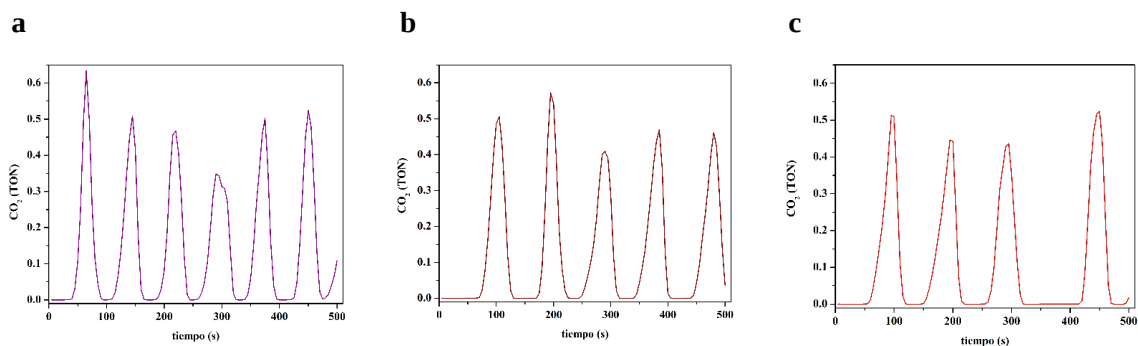


Figura 4.2. Velocidad de producción de CO_2 para diferentes velocidades de difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$: **a)** 25, **b)** 35 y **c)** 40 s^{-1} .

Durante estas oscilaciones se forman patrones espaciales sobre la superficie del metal, a los cuales se les tomó una fotografía cada 5 s. En estos patrones se presentan diversos fenómenos que ocurren en la reacción, el que mayor relevancia tiene es la formación de frentes de reacción. Además, en cada imagen se aprecia el proceso de difusión del $\text{CO}_{(\text{ads})}$, la reconstrucción de los sitios $\text{H} \rightarrow \text{S}$ y la transformación de los sitios de la fase S a la H. Estos procesos son posibles debido a que durante la reacción se crea un mecanismo sincronizado. Este mecanismo tiene la siguiente explicación.

Se crea un acoplamiento entre la fase gas y los fenómenos dinámicos ocasionados en la superficie por la absorción de los reactantes. La simulación comienza con una superficie vacía en la fase H, en la cual sólo es posible la adsorción de CO. A un cierto cubrimiento de moléculas de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ y con una probabilidad dada se crean pequeñas regiones de nucleación sobre la superficie y se transforman hacia la fase S, formando islas de 1×1 con $\text{CO}_{(\text{ads})}$, que crecen por fenómenos de entrapamiento; a esta transformación $\text{H} \rightarrow \text{S}$ se le conoce como *etapa de transformación*. El oxígeno no se puede adsorber sobre la fase 1×1 todavía, porque no se han creado sitios vacíos. Sin embargo, cuando dos moléculas de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ que se encuentran como nn desorben o difunden hacia la fase H, entonces el oxígeno puede adsorber y disociar. Así un átomo de $\text{O}_{(\text{ads})}$, con una cierta probabilidad, puede reaccionar con una partícula de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ que se encuentre como nn, produciendo $\text{CO}_{2(\text{gas})}$. Los sitios vacíos creados por la reacción son ocupados por oxígeno, esto se debe a que la velocidad de adsorción del $\text{O}_{2(\text{gas})}$ es más grande que la de $\text{CO}_{(\text{gas})}$, para reaccionar de nuevo con moléculas de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ que estén a nn. Así se forma un frente de reacción y se propaga sobre la superficie, a este proceso se le conoce como la *etapa reactiva*. En el frente de reacción no hay mucho $\text{CO}_{(\text{ads})}$ presente y la adsorción de oxígeno competirá con la transformación de la fase S hacia la fase H. Por tanto, la superficie se reconstruye lentamente hacia dicha fase, a este proceso se le conoce como *etapa de recuperación*. Como la adsorción de $\text{O}_{2(\text{gas})}$ no es posible en la fase H y solo puede adsorberse $\text{CO}_{(\text{gas})}$ empieza un nuevo ciclo con la etapa de transformación.

Para comprender mejor el mecanismo sincronizado, en la Figura 4.3 se presentan 6 imágenes a diferentes tiempos de la reacción en una oscilación con velocidad de difusión 25 s^{-1} . Las imágenes corresponden a los tiempos 5, 20, 45, 65, 75 y 95 s. En el tiempo de 5 s se

puede observar una mayor cantidad de zonas de color verde, que corresponden a los sitios H que contiene $\text{CO}_{(\text{ads})}$. A 20 s se observa que la imagen pasa de color verde a color azul, lo cual se debe a la reconstrucción de la superficie de $\text{H} \rightarrow \text{S}$. En la imagen de 45 s se nota un cambio en la superficie del cristal, debido a que se adsorbe y disocia oxígeno (color rojo), además se ve una disminución de los sitios verdes y aparecen zonas amarillas y blancas que representan los sitios H y S vacíos. Al llegar a 65 s se nota la propagación de la reacción, en donde las líneas rojas que cubren una gran área superficial por el choque de los frentes de reacción forman un cúmulo de percolación que atraviesa el cristal. Siguiendo el transcurso de la reacción, en el segundo 75, los frentes se encuentran y se extinguen, dejando zonas en colores verde y azul. Finalmente a $t = 95$ s la reacción se ha extinguido completamente y los sitios H con $\text{CO}_{(\text{ads})}$ (color verde) se han transformado a sitios S con $\text{CO}_{(\text{ads})}$. En consecuencia, se espera la formación de una oscilación nueva, iniciando de nuevo este proceso sincronizado.

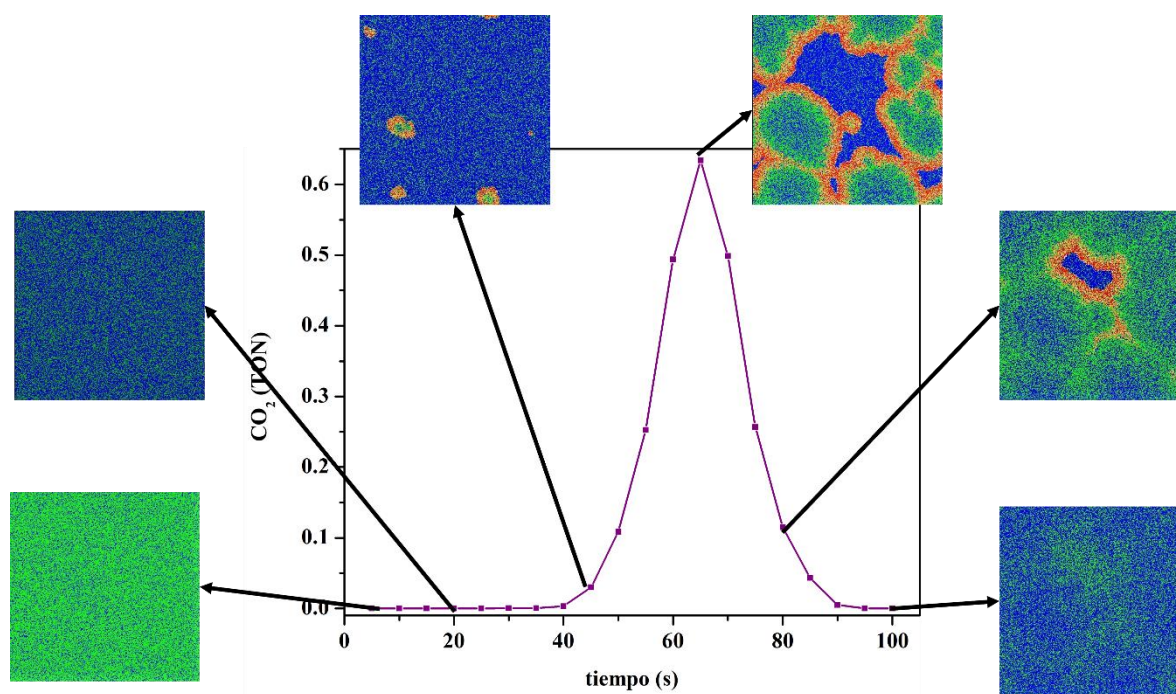


Figura 4.3. Velocidad de producción de CO_2 para la difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ a 25 s^{-1} . De izquierda a derecha en el sentido horario se muestran imágenes de la reacción a diferentes tiempos 5, 20, 45, 65, 75 y 95 s. En cada imagen se observan los cambios que ocurren sobre la superficie del cristal $\text{Pt}(100)$ durante la reacción. El código de colores: verde corresponde a $\text{CO}_{(\text{ads})}$ en sitios H, azul designa al $\text{CO}_{(\text{ads})}$ en sitios S, rojo es el $\text{O}_{(\text{ads})}$, amarillo y blanco representan los sitios H y S vacíos, respectivamente.

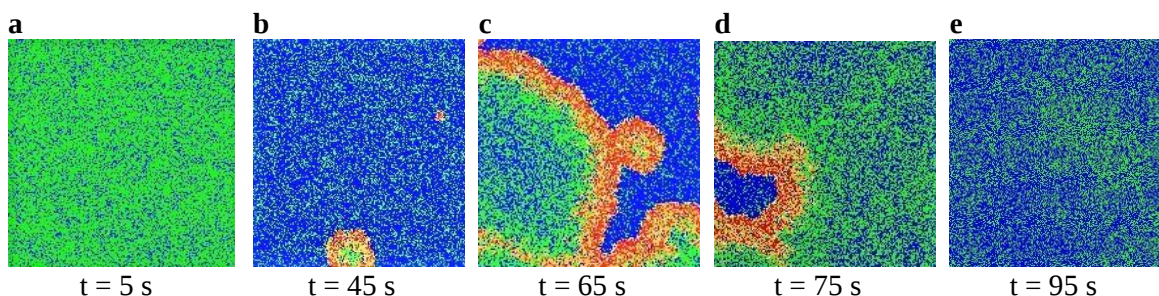


Figura 4.4. Ampliaciones de zonas de las imágenes para cada tiempo de difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ a 25 s^{-1} .

Se realizaron ampliaciones de las fotografías mostradas en las Figura 4.3, en las cuales se pueden ver diversos detalles. En la Figura 4.4a se presenta el recubrimiento del cristal, en la cual se puede notar que la mayoría de los sitios están de color verde, indicando que se trata de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ en sitios H. En la Figura 4.4b se ve la formación de los patrones espaciales tipo burbujas, en donde se aprecia claramente una semilla en formación y crecimiento (parte superior derecha), estos frentes se deben a la adsorción disociativa de O_2 (color rojo). En la Figura 4.4c se aprecia con mayor nitidez la formación de los frentes de reacción y se observan a detalle los sitios vacíos H y S en color blanco y amarillo, respectivamente. En la Figura 4.3d se ve el colapso de los frentes de reacción y el cambio de los sitios H a los sitios S, en los cuales está adsorbido el CO; esto va de la mano con la cinética de la reacción que describe las transformaciones de la superficie. En la Figura 4.4e se puede ver que la reacción se ha “apagado” y se encuentra recubierta por CO principalmente en la fase S. A diferencia del inicio de la reacción, en este caso hay una combinación de CO adsorbido en sitios H y S.

En el caso particular de la velocidad de difusión de 15 s^{-1} , la simulación se realizó a mayor tiempo, debido a que a 200 s la tendencia de la reacción parecería tener oscilaciones libres, sin embargo, al llegar a 500 s se ve un cambio en el comportamiento de las ondas, pues se transforman a oscilaciones amortiguadas. Para estudiar si las ondas regresan a tener una tendencia de oscilaciones libres se realizó la simulación a 2000 s. Pero, durante el transcurso de la reacción las oscilaciones se mantuvieron amortiguadas o al parecer se modulan, pero siempre presentaron producción de CO_2 , esto quiere decir, que la superficie no se envenena por $\text{CO}_{(\text{ads})}$. La Figura 4.5 muestra las oscilaciones que se generaron durante esta simulación. En la gráfica se nota que las primeras oscilaciones (hasta $\approx 250 \text{ s}$) presentan un comportamiento “semi libre” y la producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ disminuye. Al parecer las oscilaciones a esta velocidad de difusión se modulan; un estudio que podría ser interesante de realizar en un trabajo posterior.

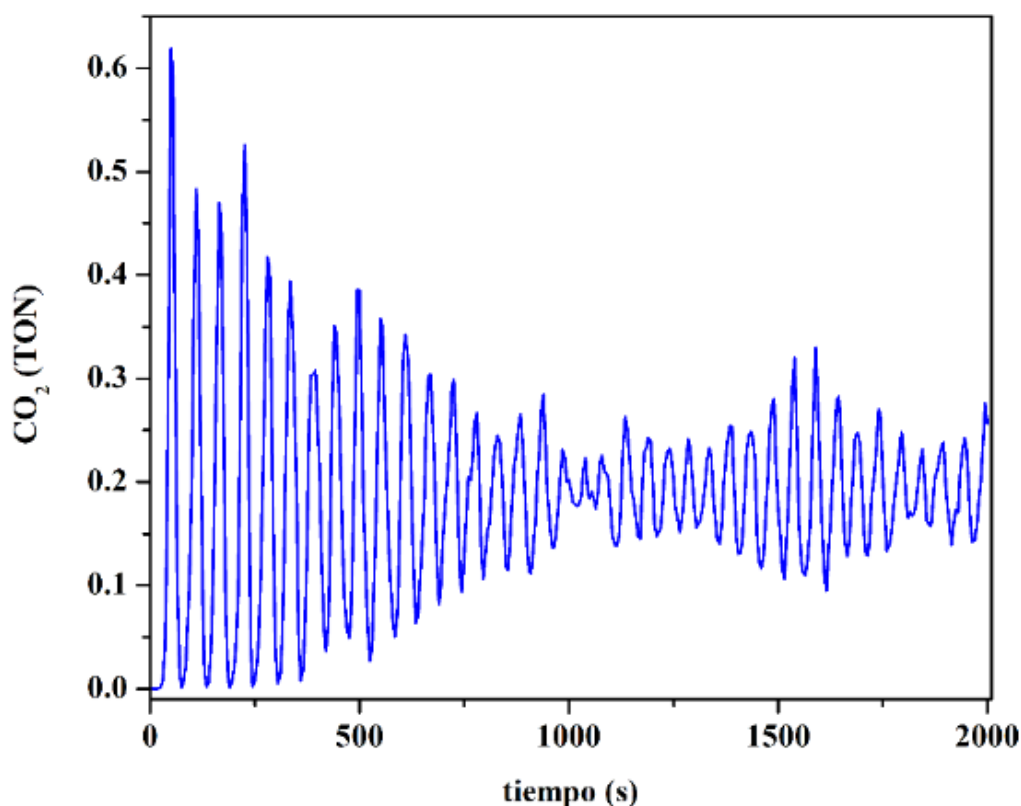


Figura 4.5. Velocidad de producción de CO₂ para la difusión de CO_(ads) a 15 s⁻¹.

4.3 Observación de los cúmulos de percolación para la reacción de oxidación de CO

De acuerdo con la lógica de Ziff *et al.*, mencionada en el Capítulo 1, en la Figura 4.6 se observa la formación de cúmulos percolantes para la velocidad de difusión de 15 s⁻¹ a dos diferentes tiempos de las oscilaciones. Dichos cúmulos están formados por oxígeno presente en el frente de reacción y por los sitios H y S vacíos. En las Figuras 4.6a y 4.6c se aprecian todos los elementos que forman parte de los patrones espaciales y en las Figuras 4.6b y 4.6d se presentan los elementos que forman los cúmulos percolantes, con los colores del oxígeno adsorbido (rojo) y de los sitios vacíos (blanco y amarillo). En las imágenes se puede observar que los patrones espaciales con forma definida (tipo burbuja) van desapareciendo conforme el comportamiento que se asemeja a una oscilación libre se convierte en amortiguada. de igual forma la reacción nunca se “apaga” y en las imágenes se ve como se inician los nuevos frentes de reacción y los cúmulos son más difíciles de observar a medida que el tiempo de reacción transcurre.

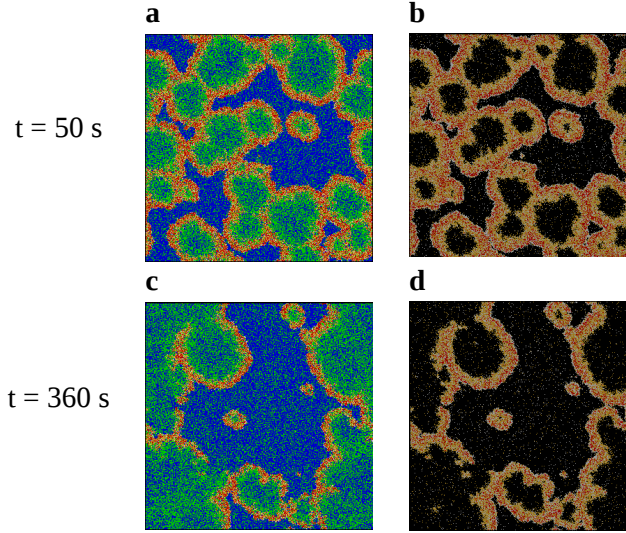
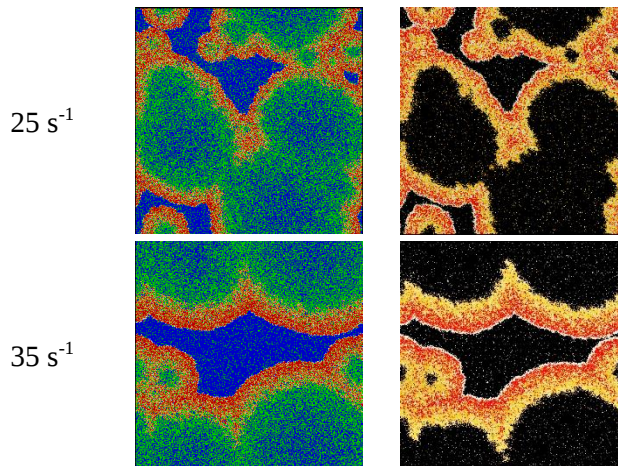


Figura 4.6. Fotografías de la simulación $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ a dos diferentes tiempos: **a)** y **b)** 50 s (zona semejante a una oscilación libre); **c)** y **d)** 360 s (zona amortiguada). En las imágenes **a)** y **c)** se muestran los frentes de la reacción. En las imágenes **b)** y **d)** se observa los cúmulos de percolación formados por los sitios vacíos H y S y los sitios ocupados por $O_{(\text{ads})}$

Para las velocidades de difusión de $25, 35$ y 40 s^{-1} se realizó una búsqueda similar de cúmulos de percolación y se tomaron las imágenes de los máximos de cada oscilación.

En la Figura 4.7 se presentan las imágenes de los cúmulos percolantes a diferentes tiempos para estas velocidades. En el caso de la velocidad de 25 s^{-1} se tienen la mayor cantidad de patrones espaciales tipo burbuja formados, esto en comparación con las otras dos velocidades. Sin embargo, algunos de ellos no se forman completamente, porque llegan a colapsar antes de su formación. A la velocidad de 35 s^{-1} se puede percibir la formación de burbujas con mayor definición, pero el número de ellas se reduce. En la velocidad de difusión de 45 s^{-1} se aprecian burbujas completamente definidas, mostrando contornos detallados, pero puede ocurrir que durante una oscilación se forme un solo patrón espacial.



40 s⁻¹

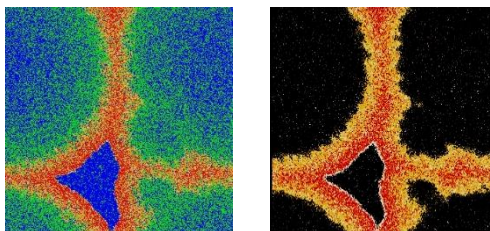


Figura 4.7. Fotografías de los patrones espaciales a las $W_{\text{dif}} = 25, 35$ y 40 s^{-1} . Los tiempos de cada imagen corresponde a la primera oscilación y son: 145, 105 y 100 s (de arriba hacia abajo). En las imágenes del lado derecho se presentan los elementos que forman el cúmulo percolante, tomando en cuenta el oxígeno adsorbido (rojo) y de los sitios vacíos S y H (blanco y amarillo).

4.4 Medición de d_f y L en el sistema $\text{CO} + \text{O}_2$ sobre $\text{Pt}(100)$

Debido a que se encontraron cúmulos de percolación en la reacción de oxidación de CO, se procedió a realizar mediciones de la dimensión fractal y lagunaridad de las imágenes obtenidas a diferentes tiempos para las velocidades de difusión de 15, 25, 35 y 40 s^{-1} . Las fotografías originales obtenidas de la superficie de Pt(100) a diferentes tiempos de reacción se modificaron para visibilizar el cúmulo percolante, después se binarizaron en 2 tipos de colores (blanco y negro) para la determinación de la geometría fractal. En esta parte del trabajo, durante la medición de la dimensión fractal y la lagunaridad se utilizó el método de desplazamiento de cajas, la cual se realizó por medio del software ImageJ con ayuda del plugin FracLac [43]. Esta forma de medir la lagunaridad fue calibrada haciendo la reproducción del trabajo reportado por Luo y Lin [41], para el uso del método se ocuparon cajas con 14 tamaños diferentes: 1, 2, 3, 4, 6, 10, 16, 25, 40, 63, 100, 123, 158 y 251. Como se ha mencionado la calibración fue reportada en la tesis del Dr. David R. Hidalgo O. [6]. La medición de la d_f y L permitió observar los cambios en los sitios en donde se lleva a cabo la adsorción de CO, de esta manera es posible medir las lagunas que se forman por los sitios H y S vacíos y los sitios donde se tiene oxígeno adsorbido.

En la Figura 4.8 se presenta el comportamiento de la dimensión fractal para dos oscilaciones a $W_{\text{dif}} = 25 \text{ s}^{-1}$. Como se observa la d_f sigue una trayectoria similar a la oscilación de la velocidad de reacción, sin embargo, en este caso el valor mínimo de la dimensión fractal corresponde al punto máximo de la generación de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$. Esto quiere decir, que a medida que la velocidad de producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ aumenta la dimensión fractal disminuye y cuando esta velocidad disminuye la dimensión fractal aumenta. Después de medir la dimensión fractal para la primera y segunda oscilación (ver Figura 4.2a) se realizó el análisis de la lagunaridad.

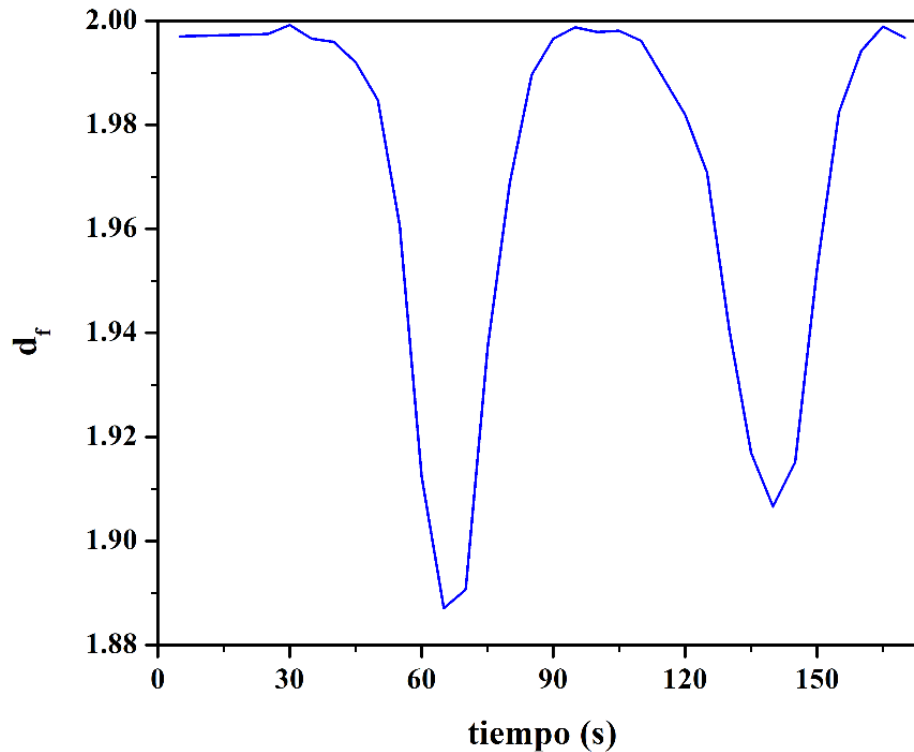


Figura 4.8. Medición de la dimensión fractal por el método desplazamiento de cajas (SB) para la difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ de 25 s^{-1} . Estas mediciones corresponden a la primera y segunda oscilación de la reacción (ver Figura 4.2a), donde la primera oscilación está medida desde el 5 a 105 s y la segunda corresponde al tiempo de 110 a 170 s.

La Figura 4.9 muestra el comportamiento de la medición de la lagunaridad para diferentes tiempos. La lagunaridad presenta cambios conforme se realiza la reacción, no se presenta como una línea recta, lo que hace que tenga un comportamiento particular, quizá esto es debido a que la lagunaridad presenta mayor sensibilidad a los cambios de la geometría de la superficie al transcurrir la reacción. La Figura 4.9a muestra el cambio en el comportamiento de la lagunaridad, cuando la reacción alcanza el $t = 55 \text{ s}$ se puede ver una tendencia lineal, y a partir de este tiempo se empieza a formar el cúmulo percolante, debido a la unión de los frentes de reacción. En la Figura 4.9b se nota que la curva a $t = 65 \text{ s}$ tiene un valor mayor cuando toca el eje de las ordenadas, el cual representa el valor máximo de la velocidad de producción de CO_2 en la primera oscilación. Es interesante observar como la lagunaridad aumenta a medida que la reacción transcurre, es decir, si la velocidad de producción de CO_2 aumenta, la lagunaridad crece, y cuando esta velocidad disminuye también lo hace la lagunaridad, por tanto, la lagunaridad oscila y se sincroniza con el mecanismo de la reacción.

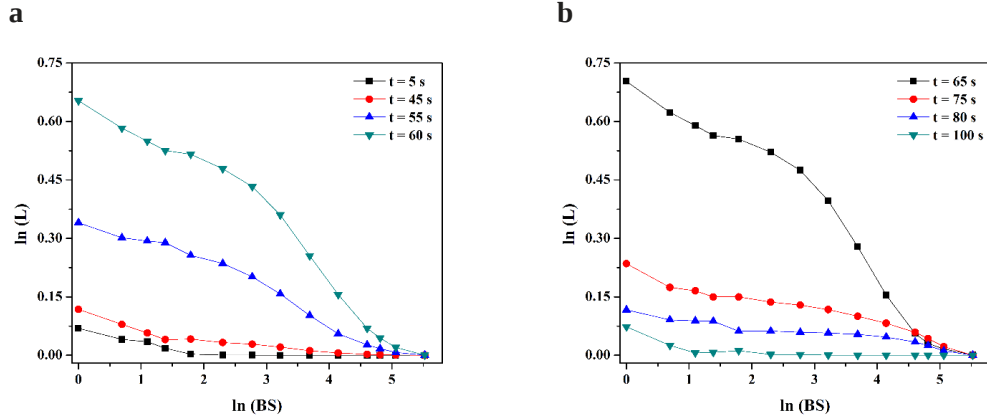


Figura 4.9. Comportamiento de la lagunaridad de la primera oscilación para $W_{\text{dif}} = 25 \text{ s}^{-1}$: **a)** aumento de L durante la formación de los frentes de reacción y **b)** disminución de L conforme colapsan y se extinguen los frentes.

Se realizó el mismo estudio para $W_{\text{dif}} = 35$ y 40 s^{-1} , en ambos casos se presenta el mismo comportamiento como en la $W_{\text{dif}} = 25 \text{ s}^{-1}$. En la Figura 4.10 se puede observar el comportamiento de la medición de la lagunaridad para la primera oscilación de $W_{\text{dif}} = 40 \text{ s}^{-1}$. A $t = 80 \text{ s}$ se aprecia una tendencia lineal, lo cual se considera un fractal, como lo mencionan Allain y Cloitre [8]. Las curvas en su mayoría presentan intervalos con tendencias lineales y otras presentan un conjunto de puntos que forman una línea casi recta. En este último caso se entiende que entre algunos tamaños de caja no cambia la lagunaridad. En la primera oscilación de la Figura 4.2c se observan dos puntos cercanos en la máxima producción de CO_2 ; el primer punto tiene una producción ligeramente mayor que el segundo. Este hecho afecta el valor de la lagunaridad, debido a que en $t = 95 \text{ s}$ los frentes de reacción colapsan, mientras que a $t = 100 \text{ s}$ hay mayor desaparición de tales frentes, por tanto, la lagunaridad tiene que disminuir (ver Figuras 4.10a y 4.10b).

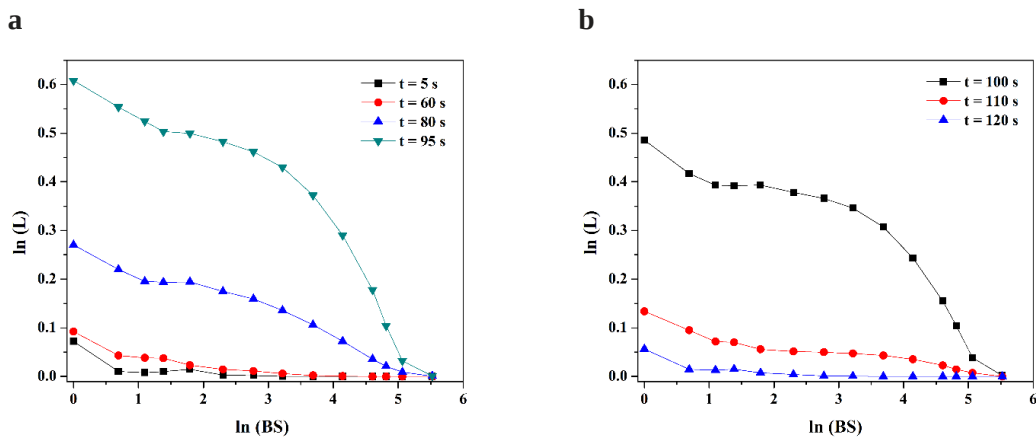


Figura 4.10. Comportamiento de la lagunaridad de la primera oscilación para $W_{\text{dif}} = 40 \text{ s}^{-1}$: **a)** aumento de L durante la formación de los frentes de reacción y **b)** disminución de L conforme colapsan y se extinguen los frentes.

En la Figura 4.11 se muestran las mediciones de la dimensión fractal para dos oscilaciones a la $W_{\text{dif}} = 40 \text{ s}^{-1}$. La explicación de este comportamiento es análoga al realizado para $W_{\text{dif}} = 25 \text{ s}^{-1}$, es decir, el valor mínimo de la d_f se encuentra en el mismo tiempo donde se genera el máximo de producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$.

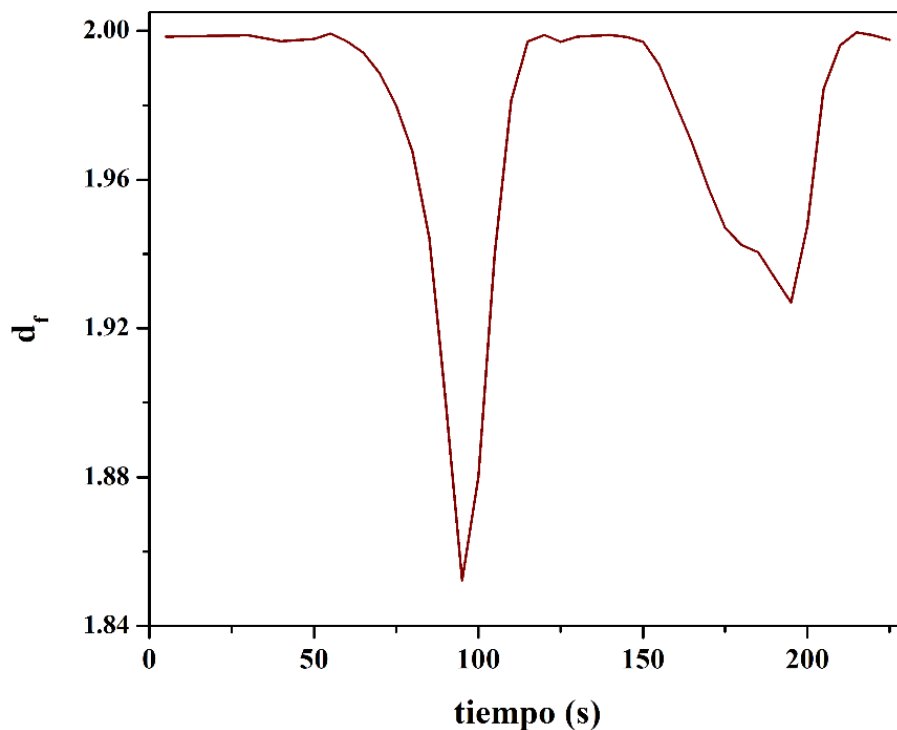


Figura 4.11. Medición de la dimensión fractal por el método desplazamiento de cajas (SB) para la difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ de 40 s^{-1} .

Para la $W_{\text{dif}} = 35 \text{ s}^{-1}$ solo se presenta la medición de la d_f para la primera oscilación de la producción de CO_2 , debido a que se tiene un comportamiento similar a las velocidades de difusión anteriores.

El comportamiento de la lagunaridad se separó en dos graficas como se hizo en los casos de $W_{\text{dif}} = 25$ y 40 s^{-1} . La Figura 4.13a muestra las mediciones para puntos significativos que ascienden al máximo de producción de CO_2 . Mientras que en la Figura 4.13b se observan los tiempos de disminución de la producción de CO_2 . La curva de L en el máximo de producción ($t = 105 \text{ s}$) no presentan una tendencia lineal, pero se puede dividir en tres zonas casi lineales con diferentes pendientes, lo cual se puede interpretar que el cumulo de percolación presenta fractalidad.

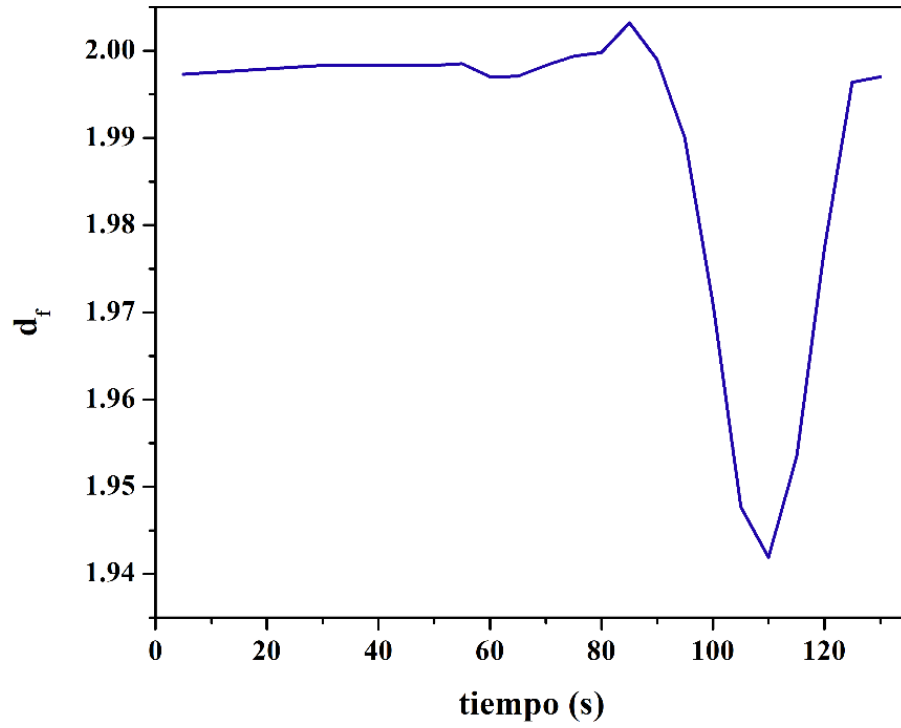


Figura 4.12. Medición de la dimensión fractal por el método desplazamiento de cajas (SB) para $W_{\text{dif}} = 35 \text{ s}^{-1}$.

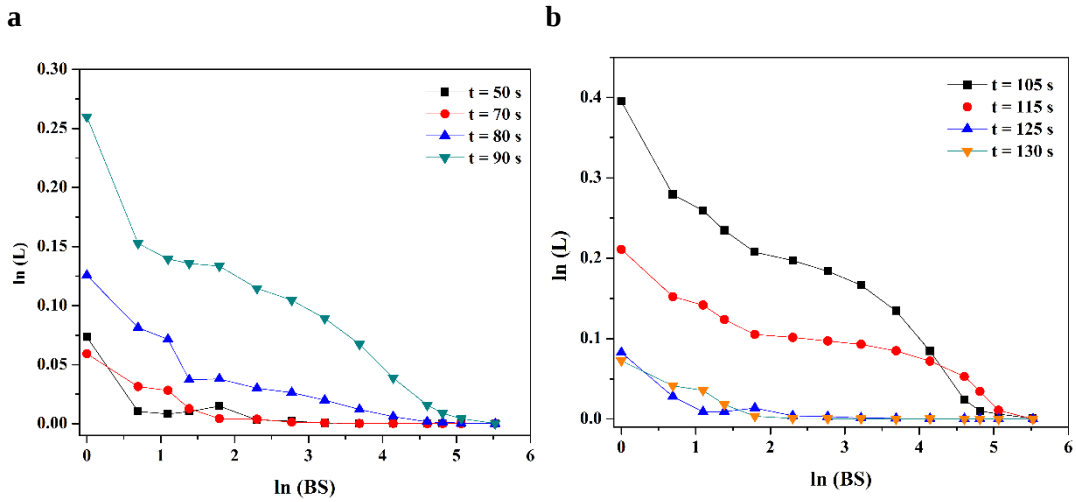


Figura 4.13. Comportamiento de la lagunaridad de la primera oscilación para $W_{\text{dif}} = 35 \text{ s}^{-1}$: **a)** aumento de L durante la formación de los frentes de reacción y **b)** disminución de L conforme colapsan y se extinguen los frentes.

Un comportamiento particular que tiene las mediciones lagunares en las diferentes difusiones se presenta si son seccionadas en partes, algunas de ellas tienen una tendencia

lineal en algunas zonas, por lo cual se considera que la reacción tiene una geometría fractal, es decir, el cúmulo observado se define como un cúmulo percolante.

En estos tres casos, en donde la velocidad de difusión cambia, se ha observado que cuando no hay producción de CO_2 la d_f es cercana a 2 y la L tiene el valor mínimo, esto se debe a que no hay formación de lagunas. A medida que la reacción transcurre aumenta la producción de CO_2 , en consecuencia, la formación de lagunas aumenta, en donde la d_f tiene el valor mínimo y L presenta un valor máximo. Por otra parte, a medida que la producción de CO_2 disminuye la d_f aumenta y la L disminuyen, ya que las lagunas disminuyen. Este ciclo se repite de nuevo con la formación de los frentes de reacción, su colapso y extinción, similar a lo que sucede con el mecanismo sincronizado, es decir, la geometría fractal del sistema se acopla con el mecanismo sincronizado de la reacción.

En la Figura 4.14 se aprecia la comparación entre las tres curvas de la lagunaridad para la producción máxima de CO_2 a las tres W_{dif} descritas en párrafos anteriores. En esta figura se observa que, si la velocidad de difusión cambia, el comportamiento de la lagunaridad también cambia. Sin embargo, no existe una relación directa entre estos dos parámetros, es decir, si la W_{dif} aumenta no necesariamente lo hace L o viceversa. Se sabe bien que la cantidad de patrones espaciotemporales son diferentes con respecto a la W_{dif} , esto es, a medida que W_{dif} aumenta la cantidad de burbujas disminuye y se obtienen en tiempos más prolongados [20]. Por tanto, el comportamiento de la lagunaridad dependerá del colapso entre los patrones y la conexión que ocurra entre los elementos que forman el cúmulo percolante, esto significa que, posiblemente la geometría del cúmulo percolante puede transitar entre un comportamiento fractal y/o multifractal, que al parecer es lo que está sucediendo en esta parte del trabajo. Cabe señalar que ese análisis está más allá de los objetivos de este proyecto.

La $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ es un caso particular debido a que esta velocidad se encuentra en la zona de transición de las oscilaciones libres a amortiguadas. Este hecho se explicó en la sección 4.2 y en la Figura 4.5, donde se nota que las primeras oscilaciones son libres y a ciertos tiempos producen ligeramente CO_2 (valles que casi tocan el cero) y después esta producción aumenta. Posteriormente, durante las oscilaciones se forman valles que están alejados del cero y cambian su comportamiento a una oscilación amortiguada. Este cambio en el tipo de oscilaciones genera un comportamiento particular en la dimensión fractal como se describe en el siguiente párrafo.

En la Figura 4.15 se muestran cuatro comportamientos oscilantes de la medición de d_f a diferentes tiempos. La Figura 4.15a corresponde a la primera oscilación que transcurre en la zona donde la reacción tiene una oscilación libre ($5 \text{ s} \leq t \leq 85 \text{ s}$). La Figura 4.15b muestra la dimensión fractal en el intervalo de $t = 355$ a 430 s , en donde la oscilación libre cambia a una oscilación amortiguada. La Figura 4.15c presenta el patrón de la d_f entre 735 y 805 s , que se encuentra dentro de las oscilaciones amortiguadas de la reacción. La Figura 4.15d corresponde a la oscilación de la d_f desde $t = 955$ a 1060 s , indicando la zona donde la oscilación sigue amortiguada, sin embargo, es la parte donde la producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$

disminuye pero se mantiene constante. En la sección 4.2 se mencionó que siempre se produce una cantidad de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ durante la formación de las oscilaciones amortiguadas en el transcurso de la reacción, esto afecta la medición de d_f pues los cambios son mínimos comparados con W_{dif} mayores (25, 35 y 40 s^{-1}), lo cual se debe a que durante el amortiguamiento siempre se forman frentes de reacción y colapsan pero no se extinguen. Estos hechos se observan en la Figura 4.6, en donde los patrones espaciotemporales colapsan y se forman nuevos, sin lograr que se apaguen totalmente.

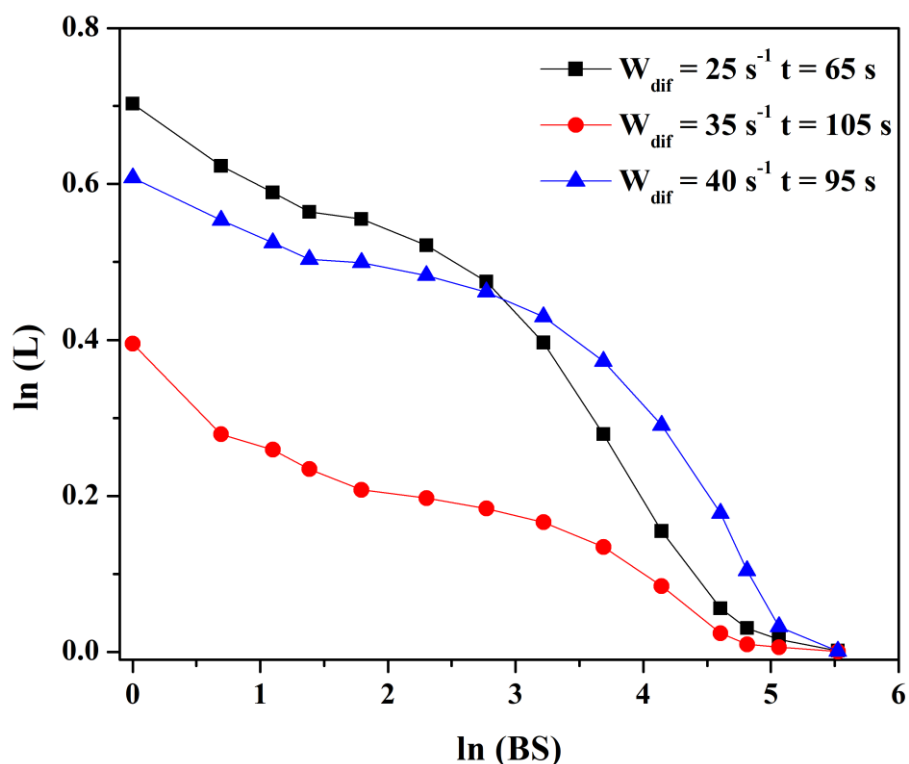


Figura 4.14. Comportamiento de la lagunaridad para los puntos máximos las tres $W_{\text{dif}} = 25, 35$ y 40 s^{-1} .

Para el caso de la medición de la lagunaridad a $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ se tomaron como modelo las dos oscilaciones mostradas en las Figuras 4.15a y 4.15c, debido a que presentan comportamientos diferentes. En la Figura 4.16 se muestra la lagunaridad para la oscilación mostrada en la Figura 4.15a, la cual tiene un comportamiento similar a la lagunaridad de los casos anteriores ($W_{\text{dif}} = 25, 35$ y 40 s^{-1}). La diferencia de la L , entre $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ y los otros casos, consiste en que los puntos máximos de la oscilación presentan una tendencia lineal y como lo menciona Allain y Cloitre [8] una tendencia lineal presenta fractalidad. Esto se debe a que el patrón espacial forma turbulencias sobre la superficie del cristal, estas turbulencias dan paso a los frentes de reacción, por tanto, dichas turbulencias tienen comportamiento fractal.

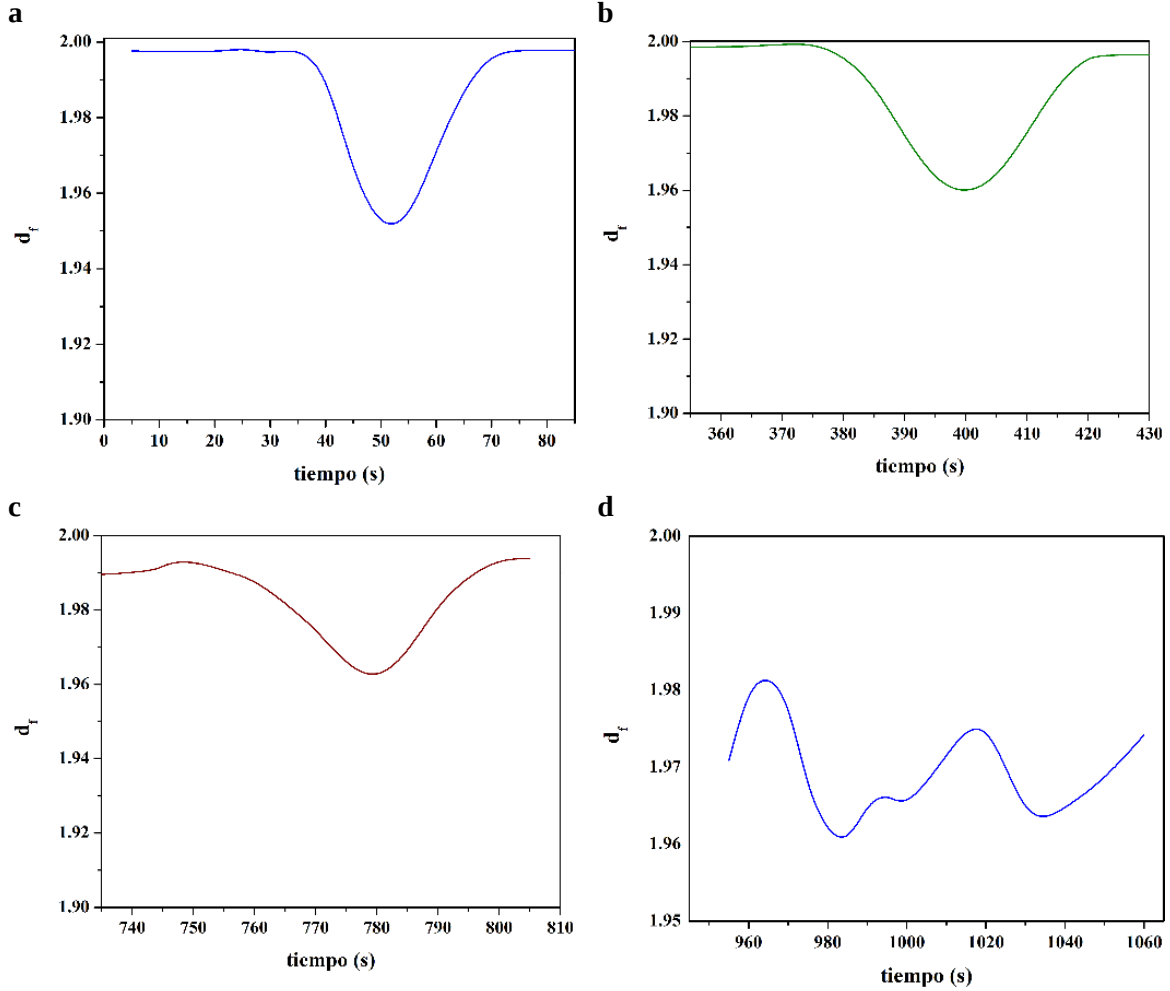


Figura 4.15. Medición de la d_f por el método desplazamiento de cajas (SB) para la velocidad de difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ de 15 s^{-1} a: **a)** $5 \text{ s} \leq t \leq 85 \text{ s}$, **b)** $355 \text{ s} \leq t \leq 430 \text{ s}$, **c)** $735 \text{ s} \leq t \leq 805 \text{ s}$, **d)** $955 \text{ s} \leq t \leq 1060 \text{ s}$. La grafica d se presenta a diferente escala para mostrar los detalles.

En la Figura 4.17 se presenta el comportamiento de la lagunaridad para la oscilación presentada en la Figura 4.15c. Como se observa la L se mantiene casi constante, esto se debe a que siempre se están formando frentes de reacción que colapsan, pero no se extinguen, ocasionando la creación de turbulencias. Como se ha descrito, la geometría fractal, medida a través de d_f y L , se acopla con el mecanismo sincronizado de la reacción, lo cual se refleja con más precisión en esta parte del estudio, ya que en la zona de la oscilación amortiguada en el intervalo $735 \text{ s} \leq t \leq 805 \text{ s}$, el cambio de d_f es mínimo (ver Figura 4.15c) y la medición de L no cambia significativamente. Estos hechos se observan en la Figura 4.17, pues todas las curvas presentan tendencias lineales y no se encuentran separadas entre sí, esto quiere decir que a cada tiempo de reacción existe una formación constante de frentes de reacción, generando turbulencias, y como se menciona en el párrafo anterior las turbulencias presentan

fractalidad. Se espera este mismo comportamiento siempre que se encuentren zonas amortiguadas en la reacción.

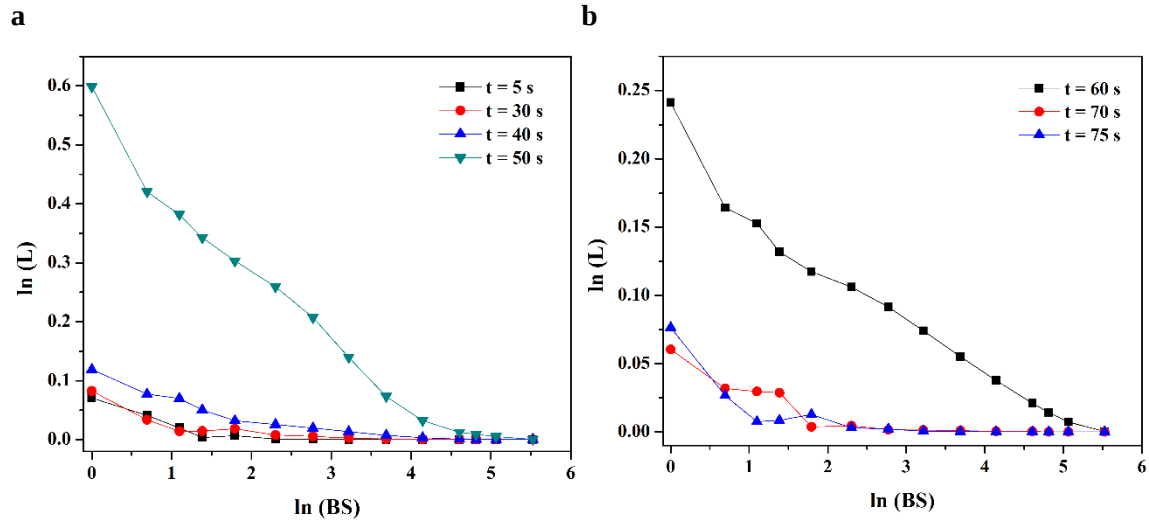


Figura 4.16. Comportamiento de la lagunaridad para la oscilación a $t = 5$ a 85 s y $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$. **a)** aumento de L durante la formación de los frentes de reacción y **b)** disminución de L conforme colapsan y se extinguen los frentes.

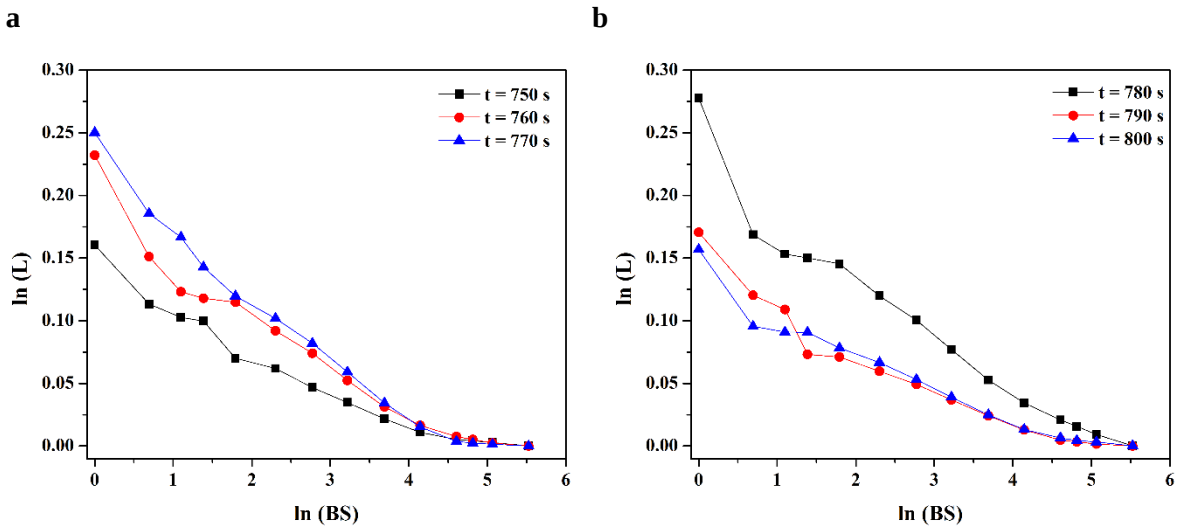


Figura 4.17. Comportamiento de la lagunaridad para la oscilación a $t = 735$ a 805 s y $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$. **a)** aumento de L durante la formación de los frentes de reacción y **b)** disminución de L conforme colapsan y se extinguen los frentes.

CAPITULO 5

5. Simulación de la reacción de oxidación de CO sobre Pt(100) dentro de los cúmulos percolantes

En el Capítulo 4 se analizó la reacción de oxidación de CO en Pt(100) en una red totalmente homogénea, ahora en este capítulo se analizará tal reacción dentro de los diferentes cúmulos de percolación obtenidos en el Capítulo 3. Esto con el fin de analizar si la reacción presenta oscilaciones espaciotemporales en esos medios no homogéneos, el cual es un modelo con mayor similitud a los experimentos reales. Por tanto, se realizaron modificaciones al programa y de nuevo se obtuvieron los datos de la velocidad de producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ que se grafican contra el tiempo. Al igual que en el Capítulo 4, aquí el único parámetro que cambia es la velocidad de difusión del CO adsorbido y para cada simulación se utilizó un tiempo mínimo de $t = 1000$ s.

Se eligieron 6 redes a diferentes longitudes de correlación en donde se llevó a cabo la reacción de oxidación, estas redes corresponden a $\xi = 3.5911, 5.7521, 12.2210, 20.7351, 29.0580, 37.4650$ u.r. Además, así como en el capítulo anterior, se eligieron diferentes velocidades de difusión para realizar las simulaciones, que corresponden a $W_{\text{dif}} = 15, 30, 45, 60$ y 70 s^{-1} .

5.1 Análisis de la velocidad de difusión de CO adsorbido

A continuación, se describen las simulaciones para cada velocidad de difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ con estas longitudes de correlación.

A. $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$

Durante las simulaciones se observó que la ξ influye en la propagación de la reacción dentro de los cúmulos percolantes. La característica de las redes correlacionadas es que tienden a tener un mayor grado de homogeneidad entre los sitios a medida que la ξ aumenta, haciendo que los cúmulos percolantes sean más densos. Las redes con mayor longitud de correlación producen una mayor cantidad de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$, pero en todos los casos se observó que la reacción presenta un régimen amortiguado.

En la Figura 5.1 se puede observar la producción de CO_2 para $\xi = 37.4650$ u.r., la cual presenta una oscilación amortiguada, indicando que dentro del cúmulo infinito de percolación se están generando diversos frentes de reacción. Como se ha mencionado en el capítulo anterior, las oscilaciones amortiguadas presentan turbulencias generadas por la continua formación de frentes de reacción, lo que provoca que la reacción no se apague y la superficie del cúmulo no se envenene con $\text{CO}_{(\text{ads})}$.

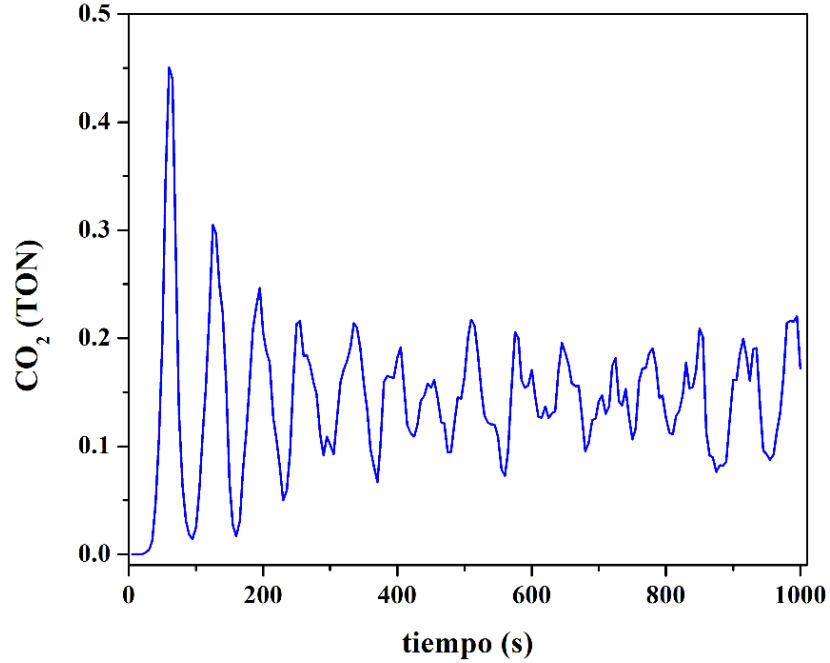


Figura 5.1. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo infinito de percolación con $\xi = 37.4650$ u.r.

En la Figura 5.2 se muestran tres imágenes a diferentes tiempos de la oscilación, en donde se aprecia la formación de frentes de reacción dentro de diferentes zonas del cúmulo infinito de percolación, los cuales se propagan y se apagan.

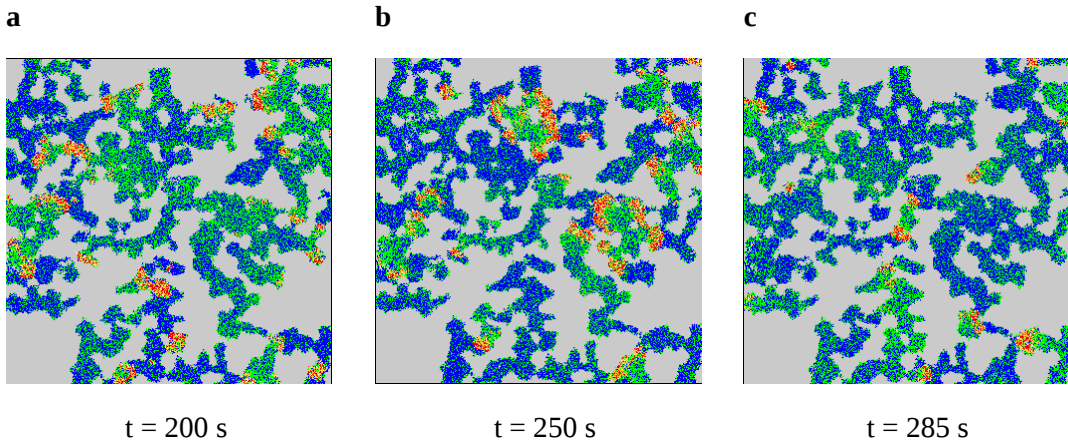


Figura 5.2. Fotografías de la superficie del cúmulo infinito de percolación recubierto con $\text{Pt}(100)$ a $\xi = 37.4650$ u.r. y $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ a diferentes tiempos: **a)** 200 s, **b)** 250 s y **c)** 285 s.

En la Figura 5.3 se puede observar la producción de CO_2 para $\xi = 29.0580, 20.7351, 12.2210$ u.r. Aquí también, las oscilaciones son de tipo amortiguadas y la producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ es similar entre las tres ξ . En la Figura 5.4 se muestran tres diferentes imágenes para

cada una de estas longitudes de correlación. Así como en la Figura 5.2, aquí también ocurre la formación de diferentes frentes de reacción en distintas zonas de los cúmulos percolantes. Por tanto, la longitud de correlación no afecta el tipo de oscilación obtenida, pero si la cantidad de producción de CO_2 .

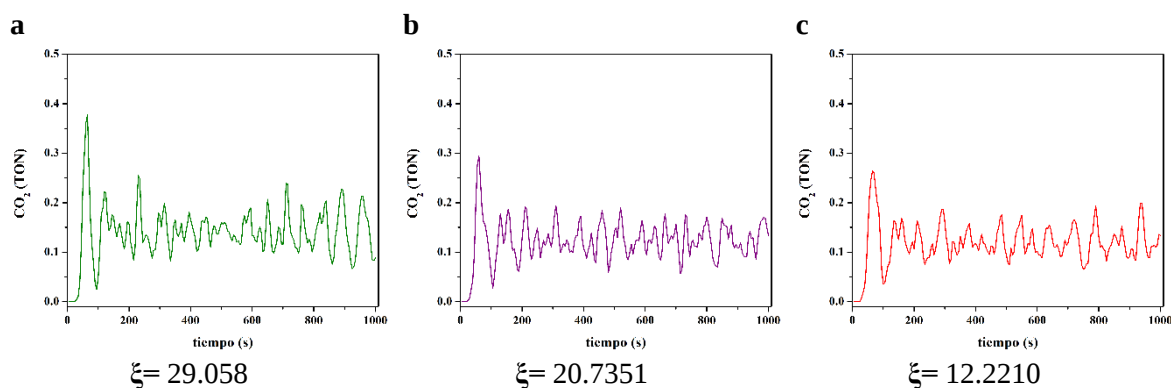


Figura 5.3. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo infinito de percolación con: **a)** $\xi = 29.0580$ u.r., **b)** $\xi = 20.7351$ u.r. y **c)** $\xi = 12.2210$ u.r.

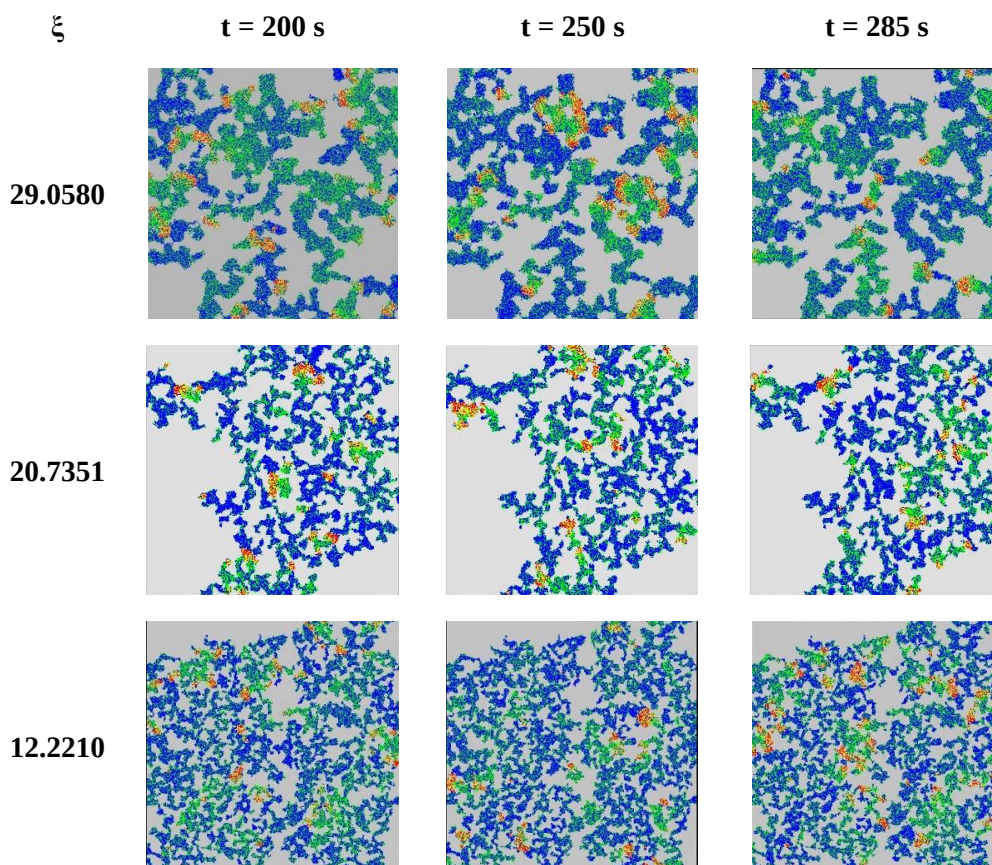


Figura 5.4. Fotografías de la superficie del cúmulo infinito de percolación con diferentes ξ recubierto de $\text{Pt}(100)$ a $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ y diferentes tiempos.

La Figura 5.5 muestran el comportamiento oscilatorio para las $\xi = 5.7221$ y 3.5911 u.r, en las cuales se nota que la producción de CO_2 decae. Este se debe a que los sitios de los cúmulos percolantes están menos conectados, por tanto la densidad de los cúmulos disminuye, provocando que la difusión del $\text{CO}_{(\text{ads})}$ se obstruya y como existen menos sitios a nn semejantes disminuye la cantidad de oxígeno adsorbido. A pesar de que la producción de CO_2 disminuye se mantiene el comportamiento amortiguado, esto es, sobre la superficie del cúmulo se forman pequeños frentes de reacción que son capaces de mantener a la reacción sin que el catalizador se envenene (ver Figura 5.6).

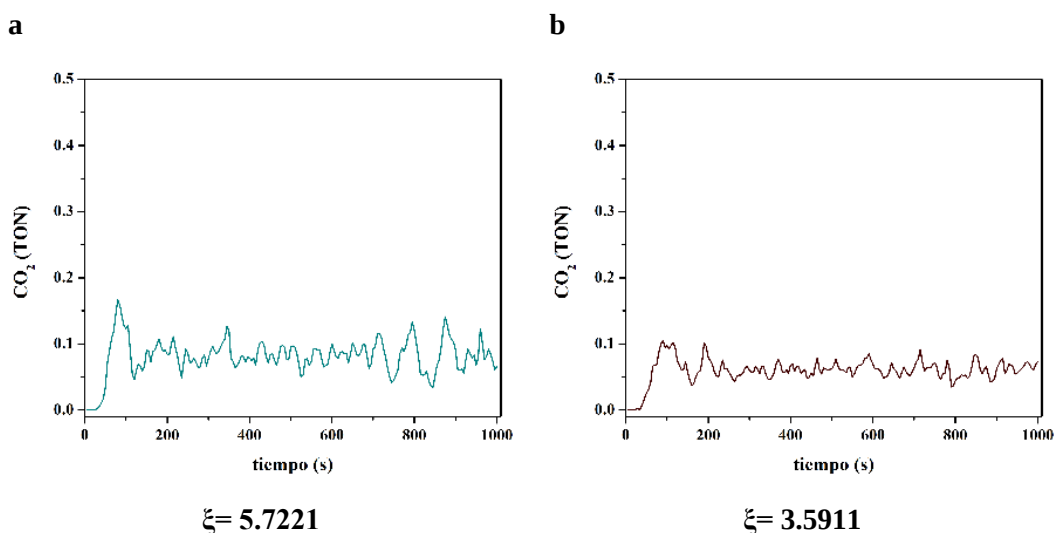


Figura 5.5. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo de percolación con: **a)** $\xi = 5.7221$ u.r y **b)** $\xi = 3.5911$ u.r.

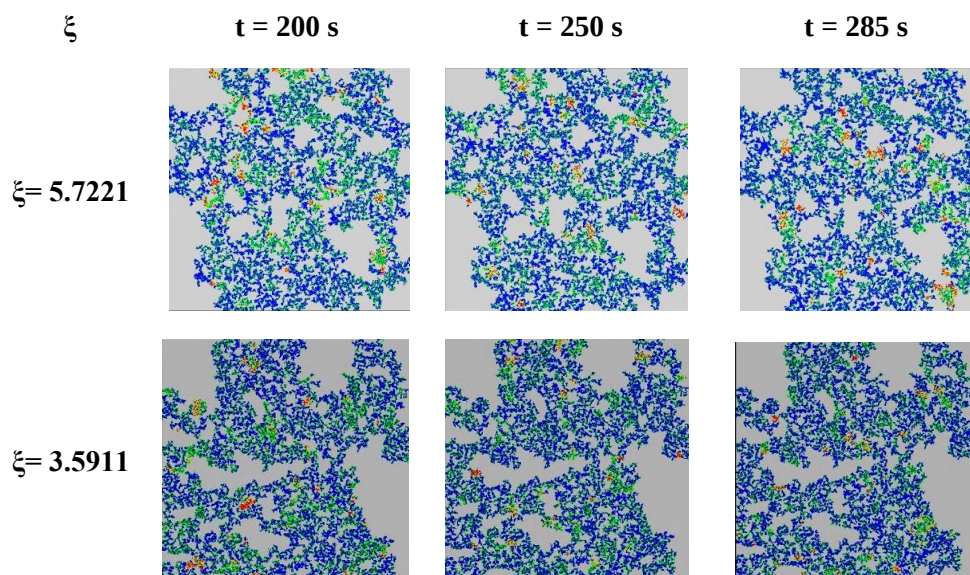


Figura 5.6. Fotografías de la superficie del cúmulo infinito de percolación con diferentes ξ recubierto de $\text{Pt}(100)$ a $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ y diferentes tiempos.

Realizando una comparación entre los frentes de reacción de las Figuras 5.2, 5.4 y 5.6, se puede notar un cambio en la formación y propagación de estos, lo cual se debe a que la ξ tiene una gran influencia en la conexidad de los cúmulos percolantes. Cuando la longitud de correlación disminuye ocurren dos hechos importantes: 1) la difusión del $\text{CO}_{(\text{ads})}$ se bloquea y 2) la probabilidad de encontrar dos sitios a nn en la fase 1×1 , para que el oxígeno adsorba y disocie, disminuye. El caso contrario ocurre cuando la longitud de correlación aumenta, esto es, una mayor densidad de sitios en un cúmulo infinito de percolación provoca que el $\text{CO}_{(\text{ads})}$ pueda difundir y que el oxígeno adsorba y disocie con mayor facilidad. Así, se puede ver la continua presencia de frentes de reacción de gran tamaño (ver Figura 5.2), en consecuencia la producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ aumenta. Como caso particular para los cúmulos percolantes seleccionados, la reacción se mantiene amortiguada en todo momento y no se visualiza que el comportamiento cambie, por ejemplo, a oscilaciones libres.

B. $W_{\text{dif}} = 30 \text{ s}^{-1}$

La Figura 5.7 muestra la producción de CO_2 para $\xi = 37.4650$ u.r. En este caso la oscilación que se forma es de tipo irregular, pero al igual que en el comportamiento de $W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$ (sección anterior), en el cúmulo infinito de percolación se generan diversos frentes de reacción, lo cual genera turbulencias y la reacción no se apaga, evitando el envenenamiento por CO de la superficie.

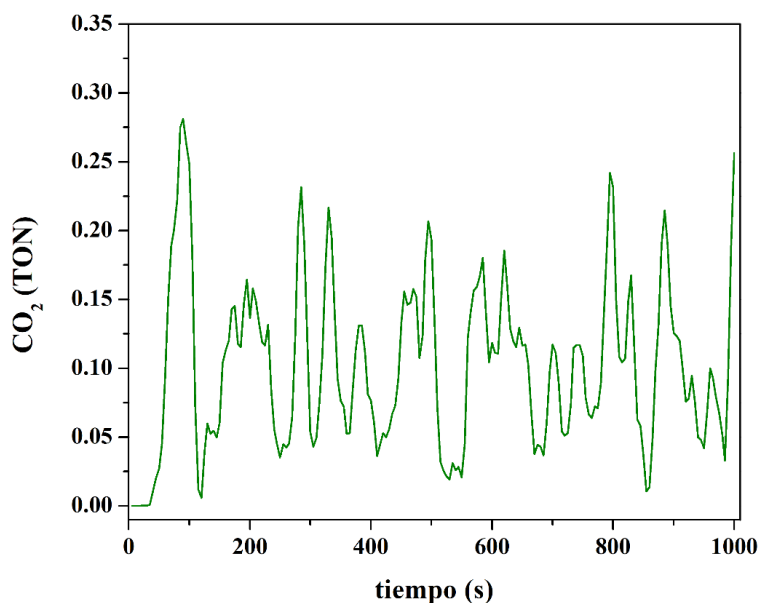


Figura 5.7. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 30 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo con $\xi = 37.4650$ u.r.

La Figura 5.8 muestra la superficie del cúmulo infinito de percolación a 90 s, en donde se observa el recubrimiento de CO adsorbido en las dos fases H y S (colores verde y azul,

respectivamente) y los frentes de reacción. Es pertinente mencionar que los frentes de reacción formados en las diferentes zonas del cúmulo se propagan, reaccionan y apagan. Además, diferentes zonas de la superficie cambian su geometría de cuadrada a hexagonal y viceversa.

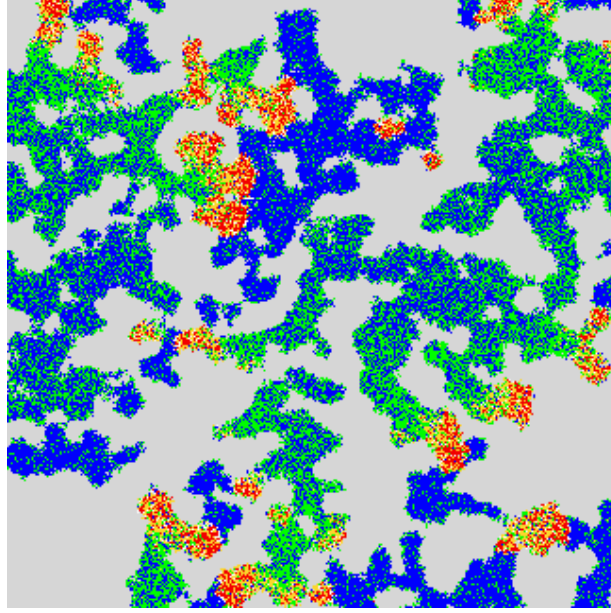


Figura 5.8. Fotografía de la superficie del cúmulo infinito de percolación recubierto de Pt(100) con $\xi = 37.4650$ u.r. a $W_{\text{dif}} = 30 \text{ s}^{-1}$ y $t = 90 \text{ s}$.

A esta velocidad de difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ la longitud de correlación tiene un papel importante en la producción de CO_2 , ya que presentan un comportamiento similar de tipo irregular durante $\xi = 29.0580, 20.7351, 12.2210$ u.r. (Figura 5.9).

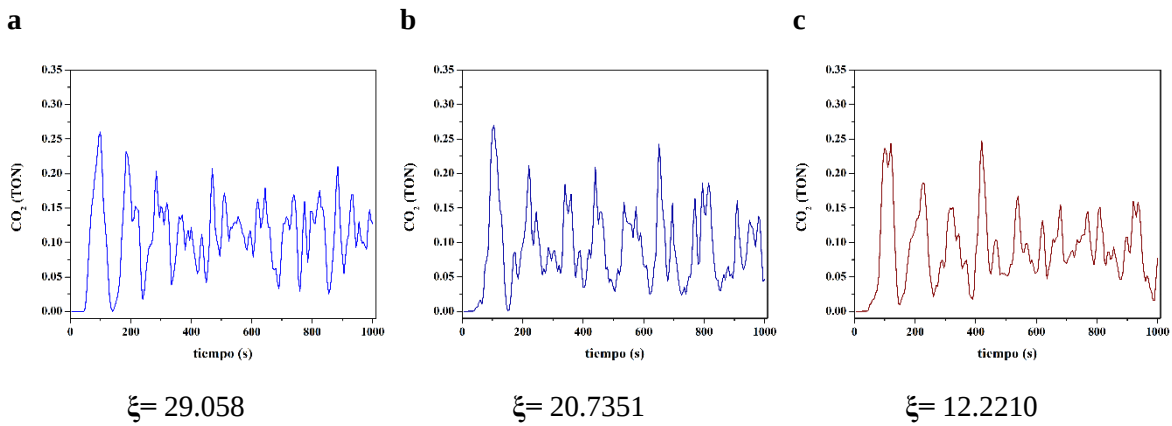


Figura 5.9. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 30 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo infinito de percolación con: **a)** $\xi = 29.0580$ u.r., **b)** $\xi = 20.7351$ u.r. y **c)** $\xi = 12.2210$ u.r.

En la Figura 5.10 se nota que los frentes de reacción se forman en varias zonas de los cúmulos, en donde se distingue que a medida que la longitud de correlación disminuye los frentes disminuyen su tamaño, pero la cantidad de ellos aumenta, es decir, hay mayor formación de frentes de reacción, ocasionado que la producción de CO_2 se mantenga similar en las tres longitudes de correlación.

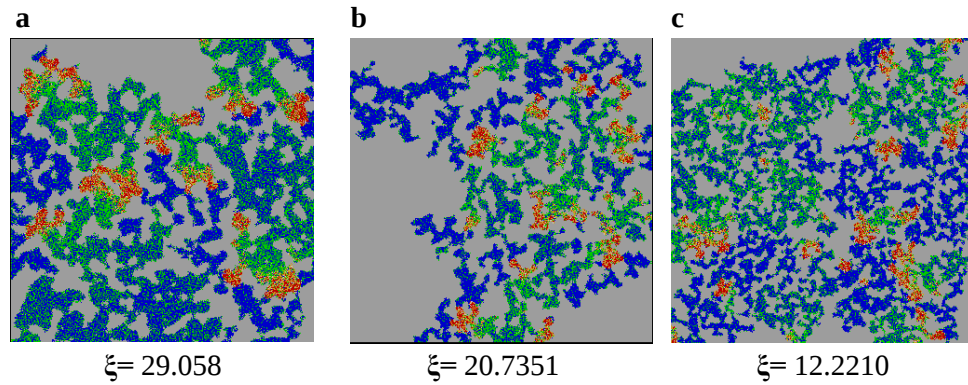


Figura 5.10. Fotografías de la superficie de los cúmulos percolantes con diferentes ξ recubierto de $\text{Pt}(100)$ a $W_{\text{dif}} = 30 \text{ s}^{-1}$ y **a)** $t = 100 \text{ s}$, **b)** $t = 105 \text{ s}$ y **c)** $t = 110 \text{ s}$.

En la Figura 5.11 se aprecian las gráficas para las $\xi = 5.7221$ y 3.5911 u.r. , en donde existe un cambio drástico en la producción de CO_2 , esto es, la cantidad de CO_2 producido disminuye en comparación con lo observado en las ξ anteriores, por lo cual se puede relacionar el efecto de ξ con la producción de CO_2 .

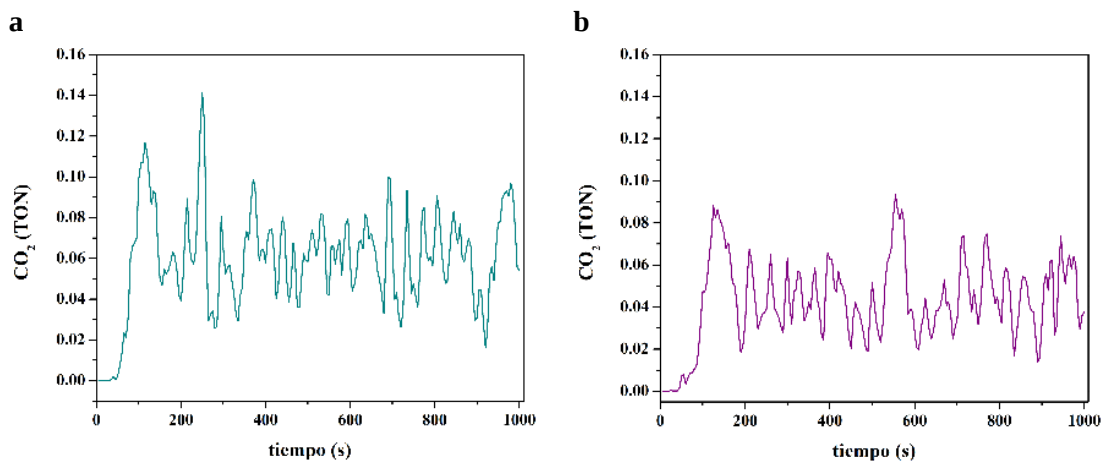


Figura 5.11. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 30 \text{ s}^{-1}$ en los cúmulos de percolación con: **a)** $\xi = 5.7221 \text{ u.r.}$ y **b)** $\xi = 3.5911 \text{ u.r.}$ Nótese que las oscilaciones son de tipo irregular.

La Figura 5.12 muestra las imágenes de la reacción dentro de estos dos cúmulos, en ellas se aprecia que el tamaño de los frentes de reacción formados disminuye comparado con los frentes de reacción de las ξ anteriores (ver Figura 5.10). Esto se debe a que en estos cúmulos existe menor conexidad entre los elementos, o en otras palabras, hay mayor cantidad

de gargantas estrechas y se pueden formar con facilidad entrapamientos. Además, se nota que la propagación de los frentes de reacción dentro del cúmulo es más tortuosa, esto se puede atribuir al bloqueo de la difusión del CO adsorbido y a la adsorción disociativa del oxígeno.

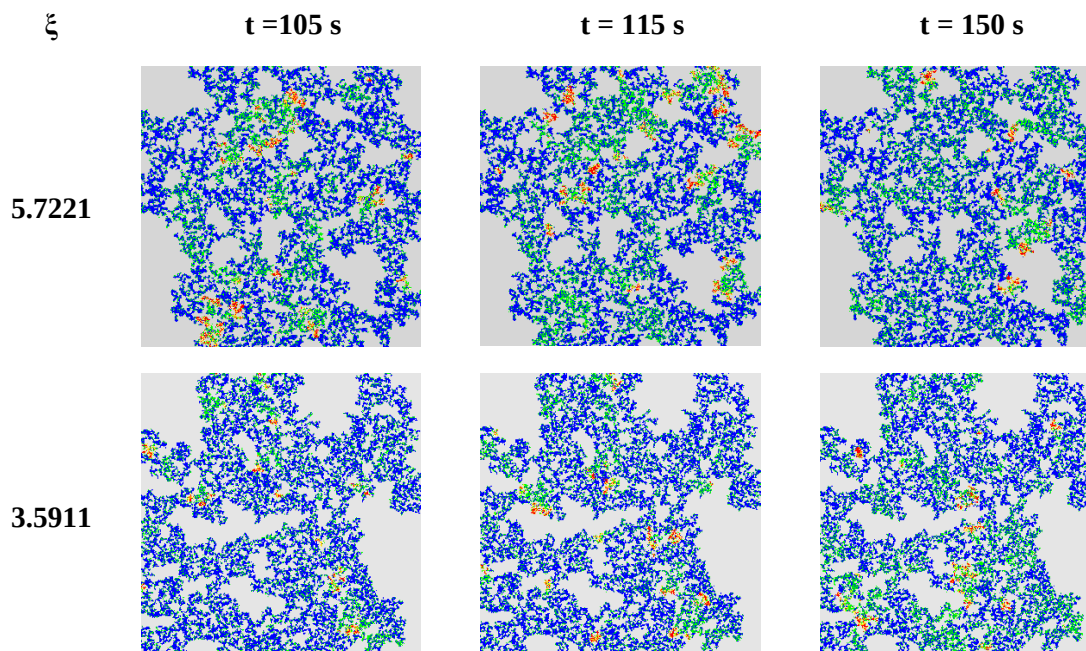


Figura 5.12. Fotografías de la superficie del cúmulo infinito de percolación con diferentes ξ recubierto de Pt(100) a $W_{\text{dif}} = 30 \text{ s}^{-1}$ y diferentes tiempos.

C. $W_{\text{dif}} = 45 \text{ s}^{-1}$

A $W_{\text{dif}} = 45 \text{ s}^{-1}$ la reacción presenta una disminución en la producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$, esto comparado con las velocidades $W_{\text{dif}} = 15$ y 30 s^{-1} . Un hecho interesante es que a $\xi = 37.4650$ u.r. el comportamiento de las oscilaciones cambia, esto es, en las velocidades de difusión anteriores las oscilaciones son de tipo amortiguada ($W_{\text{dif}} = 15 \text{ s}^{-1}$) e irregular ($W_{\text{dif}} = 30 \text{ s}^{-1}$), mientras que a esta velocidad de difusión las oscilaciones presentan una tendencia regular, como se muestra en la Figura 5.13. En esta grafica se aprecia que la primera oscilación es semejante a una oscilación libre y regular, como las obtenidas en el capítulo anterior. Sin embargo, conforme la reacción transcurre se observa un cambio en las siguientes oscilaciones, ya que su comportamiento es de tipo irregular.

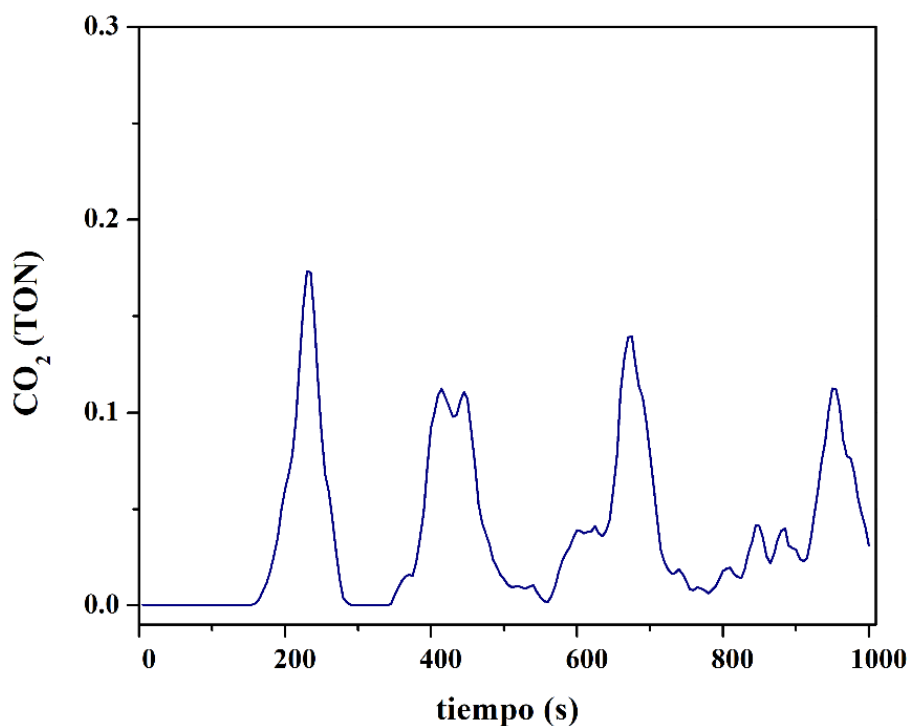


Figura 5.13. Velocidad de producción de CO₂ para $W_{\text{dif}} = 45 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo con $\xi = 37.4650 \text{ u.r.}$

En la Figura 5.14 se analiza la primera oscilación obtenida de la Figura 5.13, además se han agregado seis fotografías o imágenes del transcurso de la reacción a diferentes tiempos. En estas fotografías se aprecia la formación de un mecanismo sincronizado sobre la superficie del cúmulo infinito de percolación. Este mecanismo sincronizado es similar al obtenido sobre la superficie de Pt(100) homogénea (ver Capítulo 4). A continuación se describe tal mecanismo considerando las imágenes de izquierda a derecha: a) la primera imagen corresponde a $t = 5 \text{ s}$, en donde se nota que la mayor parte de la superficie del cúmulo está en la geometría H de Pt(100) (color verde); b) a $t = 100 \text{ s}$ (segunda imagen) casi toda la superficie del cúmulo se encuentra en la geometría S, ya que ha ocurrido la reconstrucción $H \rightarrow S$ (etapa de transformación), en la cual puede realizarse la adsorción disociativa del oxígeno, cuando se encuentren dos sitios vecinos vacíos con geometría S; c) a 200 s (tercera imagen) se observa la creación de frentes de reacción en diferentes zonas del cúmulo; d) a $t = 235 \text{ s}$ (cuarta imagen) se aprecia que estos frentes se propagan dentro del cúmulo (etapa reactiva), mientras que en algunas zonas no se forman frentes de reacción; y e) a $t = 275$ y 300 s (quinta y sexta imagen) se nota que los frentes de reacción se han extinguido y la geometría H se recupera de nuevo por el proceso de restructuración de la superficie $S \rightarrow H$ (etapa de recuperación), la cual se transforma de nuevo a la geometría S. Aquí, se esperaría que el ciclo se repitiera de nuevo, pero esto no sucede, pues la siguiente oscilación presenta irregularidades, ya que se forman diferentes frentes de reacción en el cúmulo infinito de percolación rompiendo el mecanismo sincronizado.

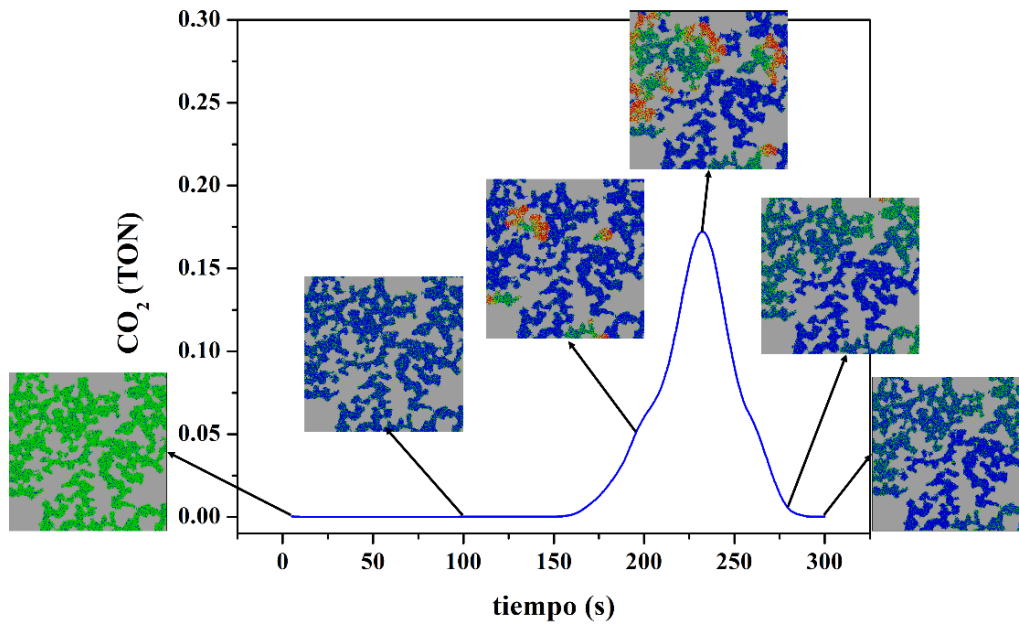


Figura 5.14. Oscilación libre regular para $W_{\text{dif}} = 45 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo con $\xi = 37.4650 \text{ u.r.}$ con imágenes a diferentes tiempos, donde se observa el transcurso de la reacción.

El cambio de conexidad de los cúmulos de percolación genera un cambio en el comportamiento de las oscilaciones, esto se puede observar en la Figura 5.15. En las gráficas de esta figura se puede notar que con la disminución de la ξ las oscilaciones cambian la tendencia, ya que ahora tienden totalmente a ser irregulares. Por tanto, también cambia la forma y el tamaño de los frentes de reacción, en el caso donde se presentan oscilaciones que tienden a ser regulares se espera un comportamiento como el descrito en la Figura 5.14. Mientras que, para las oscilaciones irregulares se espera que se formen frentes de reacción en diversas zonas del cúmulo, afectando su propagación por la disminución de la conexidad del medio.

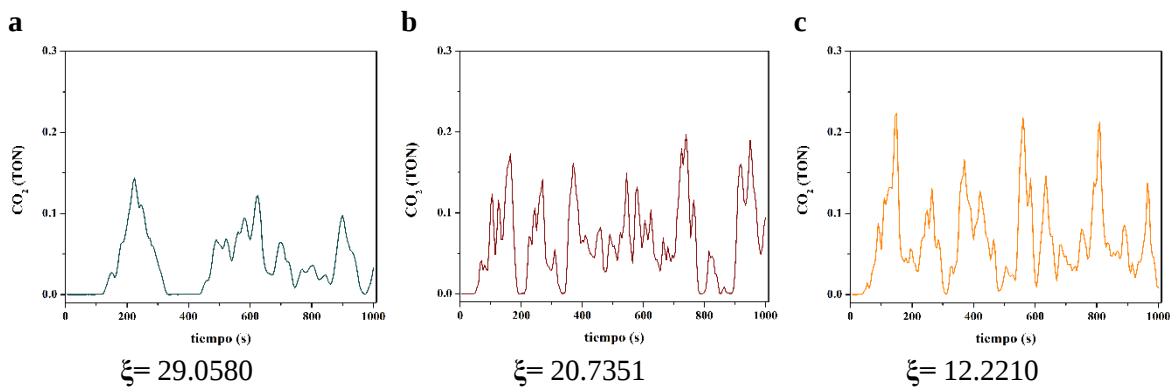


Figura 5.15. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 45 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo infinito de percolación con: **a)** $\xi = 29.0580 \text{ u.r.}$, **b)** $\xi = 20.7351 \text{ u.r.}$ y **c)** $\xi = 12.2210 \text{ u.r.}$

Como se puede apreciar en la Figura 5.16 la producción de CO_2 es muy baja para $\xi = 5.7221$ u.r. A esta longitud de correlación se forman oscilaciones de tipo irregular. Algo a resaltar es que debido a la baja conexidad de los cúmulos percolantes se generan una mayor cantidad de entrapamientos y tiende a bajar la producción de CO_2 .

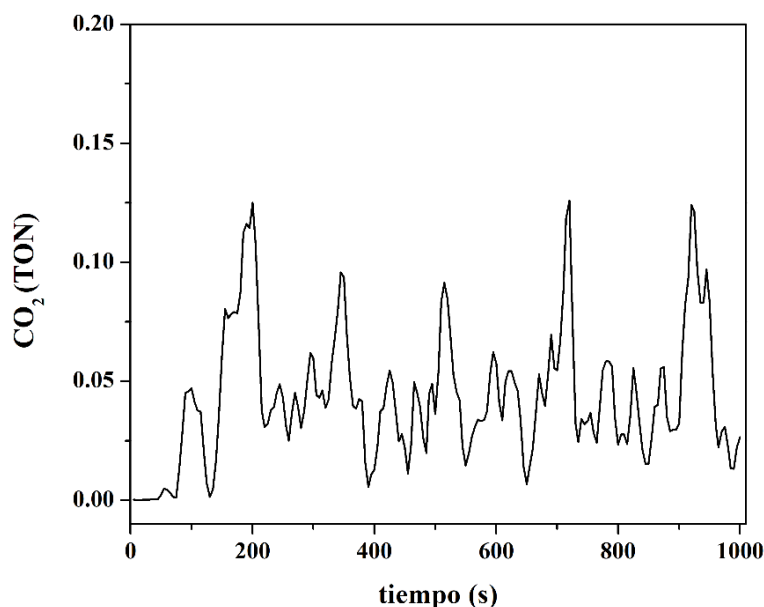


Figura 5.16. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 45 \text{ s}^{-1}$ en los cúmulos de percolación con $\xi = 5.7221$ u.r. Nótese que las oscilaciones son de tipo irregular y la escala de la gráfica es menor en comparación a las Figuras 5.13 – 5.15.

Finalmente, para esta velocidad de difusión se observó que la producción de CO_2 es muy baja en la longitud de correlación de 3.5911 u.r., en donde la superficie del cúmulo infinito de percolación se envenena con CO adsorbido, por lo cual se descartó presentar su gráfica.

D. $W_{\text{dif}} = 60 \text{ s}^{-1}$

Estudiando la $W_{\text{dif}} = 60 \text{ s}^{-1}$ se puede observar que disminuye la producción de CO_2 para todos los cúmulos percolantes. Al igual que la velocidad de difusión anterior en $\xi = 3.5911$ u.r. el cúmulo se envenena con CO por lo que se ha descartado.

En la Figura 5.17 se aprecia la producción de CO_2 para la $\xi = 37.4650$ u.r., en donde las oscilaciones tienen una tendencia irregular, sin embargo, algo particular que se observa es que existen periodos sin producción de CO_2 , indicando que el oxígeno no puede reaccionar sobre la superficie, debido a que no encuentra sitios para llevar a cabo la adsorción disociativa que necesita. Por otro lado, la nula producción de CO_2 indica que se llevan a cabo todas las

etapas del mecanismo sincronizado. Este hecho se puede observar a partir de $t = 600$ s, donde aparece una oscilación regular que termina en $t = 700$ s.

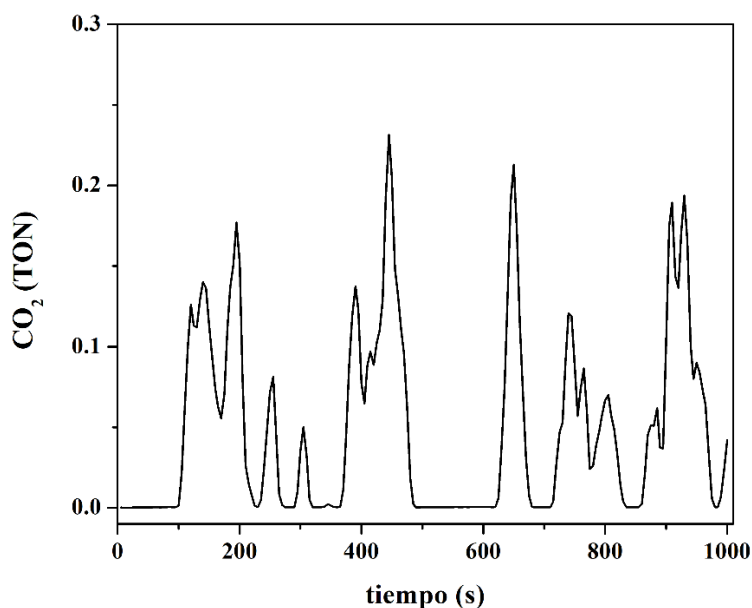


Figura 5.17. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 60 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo con $\xi = 37.4650$ u.r.

Continuando con el análisis, en la Figura 5.18 se observan la producción de CO_2 y se nota que para las $\xi = 29.0580$ y 20.7351 u.r. las oscilaciones continúan con el comportamiento irregular, pero tiene zonas que no presentan producción de CO_2 . Mientras que, para $\xi = 12.2210$ u.r. se nota que las oscilaciones son completamente de tipo irregular. Algo a destacar de esta figura es que la longitud de correlación afecta a la reacción, debido a que conforme disminuye su valor también disminuye la producción de CO_2 .

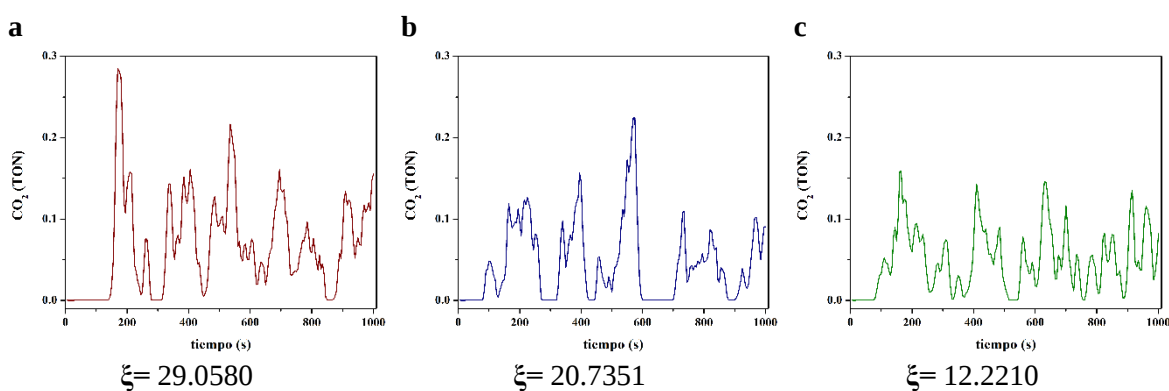


Figura 5.18. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 60 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo infinito de percolación con: **a)** $\xi = 29.0580$ u.r., **b)** $\xi = 20.7351$ u.r. y **c)** $\xi = 12.2210$ u.r.

Por último, se analizó la $\xi = 5.7221$ u.r. (ver Figura 5.19), aquí se nota que la imagen se encuentra a una escala diferente, ya que la producción de CO_2 disminuye drásticamente, si se compara con la Figura 5.18c, por ejemplo. Por tanto, la superficie del cúmulo está más poblada con CO adsorbido, indicando que si la longitud de correlación continúa disminuyendo se espera que la superficie se envenene. Como se ha descrito en los análisis de las velocidades de difusión anteriores la baja correlación entre sitios generan entrapamientos de CO.

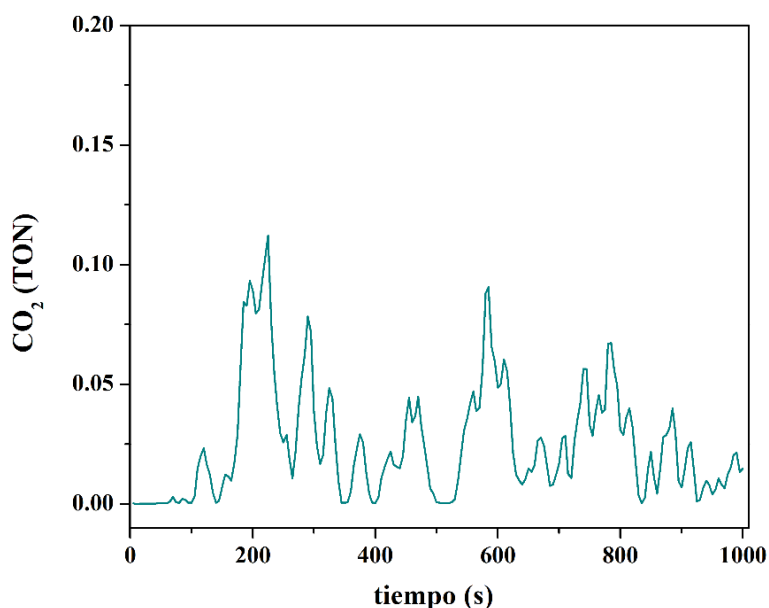


Figura 5.19. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 60 \text{ s}^{-1}$ en los cúmulos de percolación con $\xi = 5.7221$ u.r. Nótese que las oscilaciones son de tipo irregular y la escala de la gráfica es menor en comparación a las Figuras 5.17 y 5.18.

E. $W_{\text{dif}} = 70 \text{ s}^{-1}$

A lo largo del capítulo se han observado los efectos de la longitud de correlación del cúmulo infinito de percolación sobre la reacción. A la velocidad de difusión $W_{\text{dif}} = 70 \text{ s}^{-1}$ es donde se logran apreciar con mayor claridad los efectos de ξ . Al analizar la Figura 5.20 se observa que las oscilaciones obtenidas tienden a ser regulares y cada vez que la reacción se apaga, es decir, termina la oscilación, a la siguiente oscilación le toma un tiempo más prolongado para iniciar, esto comparado con las velocidades de difusión anteriores a la misma $\xi = 37.4650$ u.r. Además, se observa un abatimiento considerable en la generación de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ y con intervalos de tiempo con nula producción. Esto ocurre porque los sitios de la superficie son principalmente ocupados por las partículas de CO, debido a su alta difusión, obstaculizando la adsorción disociativa del oxígeno. De igual forma esto coincide con lo observado en la Figura 5.14, en consecuencia, se espera el acoplamiento de la reacción con la superficie para formar el mecanismo sincronizado. En la Figura 5.21 a $\xi = 29.0580$ u.r. se cuenta con un comportamiento muy similar al de la Figura 5.20, sin embargo, algo a resaltar

es la forma de las oscilaciones, ya que tienden a tener comportamientos similares a las observadas en el Capítulo 4, pero presentan algunas irregularidades, lo cual se debe a que los frentes de reacción se forman en diferentes zonas del cúmulo infinito de percolación.

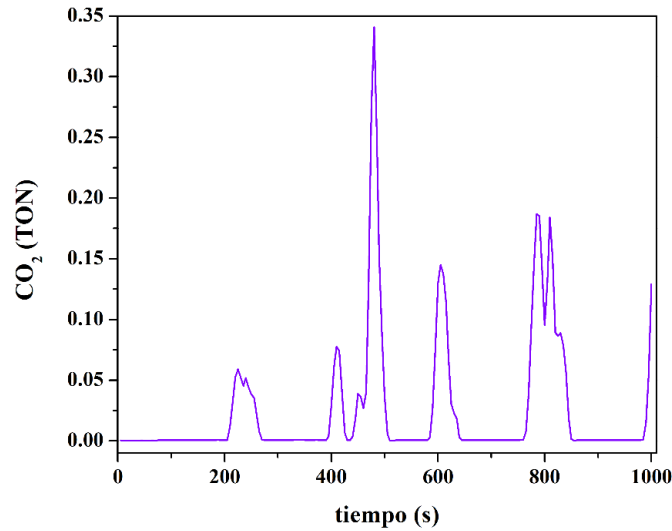


Figura 5.20. Velocidad de producción de CO₂ para $W_{\text{dif}} = 70 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo con $\xi = 37.4650 \text{ u.r.}$

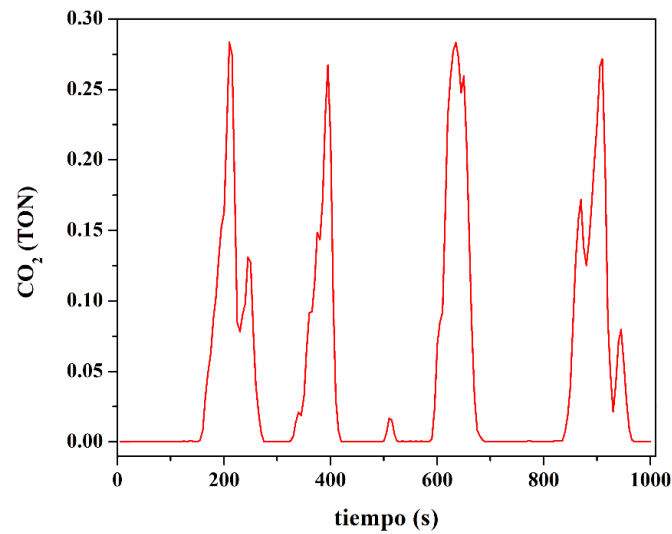


Figura 5.21. Velocidad de producción de CO₂ para $W_{\text{dif}} = 70 \text{ s}^{-1}$ dentro de un cúmulo con $\xi = 29.0580 \text{ u.r.}$

Como se puede observar en la Figura 5.22 los efectos de la ξ son los que controlan la producción de CO₂. Algo importante a notar en las gráficas es que ambas se encuentran a diferentes escalas, se analizaron de esa forma para observar el comportamiento de las oscilaciones, las cuales son totalmente irregulares, sin embargo, en ellas se presentan zonas de nula producción.

a

b

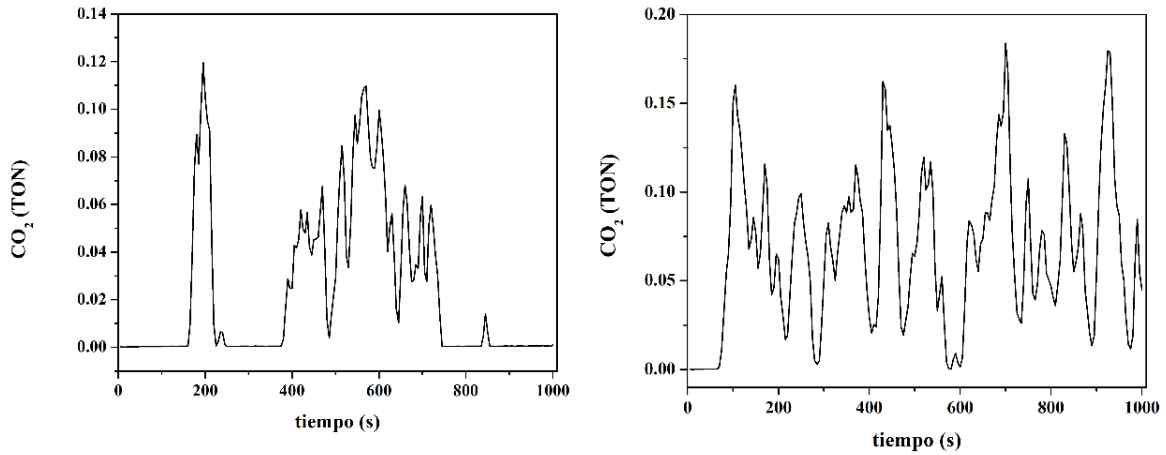


Figura 5.22. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 70 \text{ s}^{-1}$ en los cúmulos de percolación con: **a)** $\xi = 20.7351 \text{ u.r.}$ y **b)** $\xi = 12.2210 \text{ u.r.}$ Nótese que las oscilaciones son de tipo irregular.

Para finalizar, en la Figura 5.23 se aprecian las oscilaciones para la longitud de correlación de 5.7221 u.r., en la cual la producción de CO_2 es muy baja en comparación con las velocidades de difusión anteriores a la misma ξ .

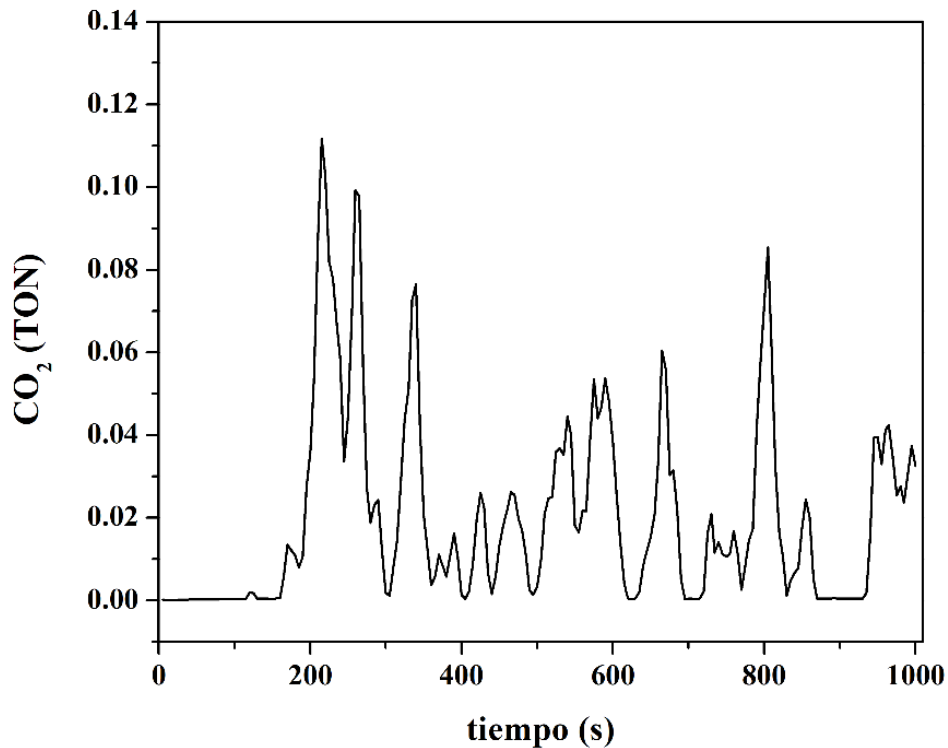


Figura 5.23. Velocidad de producción de CO_2 para $W_{\text{dif}} = 70 \text{ s}^{-1}$ en los cúmulos de percolación con $\xi = 5.7221 \text{ u.r.}$ La escala de gráfica se ha modificado para observar los detalles de la oscilación.

Finalmente, en este capítulo se realizó un análisis del efecto de la velocidad de difusión de CO y la longitud de correlación en la reacción de oxidación de CO sobre Pt(100) dentro de diferentes cúmulos percolantes. Es necesario resaltar que la ξ tiene una gran influencia sobre la propagación de la reacción, los atrapamientos que se puedan formar sobre la superficie y el envenenamiento del cúmulo infinito de percolación. Como se ha observado al disminuir la longitud de correlación la producción de CO₂ disminuye, tendiendo a envenenar la superficie con CO_(ads). Un hecho a resaltar es que al aumentar la velocidad de difusión cambia el tipo de oscilación, esto es, se obtuvieron oscilaciones de tipo amortiguadas, irregulares y con una tendencia regular (sin llegar a ser completamente regulares). Este último caso sería interesante de analizar en un trabajo posterior, pues en las velocidades de difusión en donde hubo una tendencia oscilatoria regular se podría estudiar el efecto del tamaño del cúmulo infinito de percolación, es decir, sería interesante analizar el efecto del cúmulo sobre la reacción. De igual forma en un trabajo posterior a realizar se podría aumentar el tiempo de experimentación de los diferentes tipos de oscilación.

CAPITULO 6

6. Conclusiones y perspectivas futuras

6.1 Conclusiones

Como se ha observado en este trabajo de tesis, los resultados se presentan en los capítulos 3, 4 y 5, por tanto, las conclusiones están desglosadas en 3 partes, cada una de ellas hace referencia a un capítulo.

6.1.1. Conclusiones del Capítulo 3

A continuación, se describen las conclusiones acerca de las redes generadas y los cúmulos infinitos de percolación.

- a) Se generaron 10 redes correlacionadas 2D con conectividad 4 para 11 diferentes traslapes de sitios y enlaces, dando un total de 110 redes.
- b) A estas 110 redes se les realizó un tratamiento estadístico para trabajar con 5 redes a cada traslape (55 redes en total).
- c) Se hizo el cálculo de la longitud de correlación ξ para estas 55 redes.
- d) Se determinaron los cúmulos de percolación utilizando el algoritmo de Hoshen-Kopelman para las 55 redes.
- e) Se obtuvieron los umbrales de los cúmulos infinitos de percolación.
- f) Se realizaron las mediciones de la dimensión fractal y la lagunaridad de los cúmulos infinitos de percolación.

Cabe señalar que las mediciones y los análisis realizados a las redes correlacionadas y a los cúmulos infinitos de percolación están reportados en la tesis de doctorado del Dr. David Ricardo Hidalgo Olguín [6]. Por tanto, el propósito aquí fue el de hacer la reproducción de ese trabajo para aprender a utilizar los programas y familiarizarse con las mediciones de la geometría fractal.

6.1.2. Conclusiones del Capítulo 4

En esta parte se describen las conclusiones acerca de las simulaciones de la reacción de oxidación de CO sobre Pt(100) utilizando Monte Carlo dinámico.

- a) Se observó la generación de dos tipos de oscilaciones: libres regulares y amortiguadas, produciendo patrones espaciales de tipo burbuja y turbulentos, respectivamente.
- b) Se observó que cuando las oscilaciones regulares se forman, sobre la superficie se crea un mecanismo sincronizado entre las especies de la fase gas, los sitios vacíos de las geometrías hexagonal y cuadrada y los reactantes adsorbidos, como se encuentra reportado en [35].

- c) Se encontró que los sitios vacíos de las fases hexagonal y cuadrada y el oxígeno adsorbido, en los patrones espaciales, forman cúmulos infinitos de percolación.
- d) A estos cúmulos se les determinó la dimensión fractal y la lagunaridad.
- e) Se encontró que los comportamientos de la dimensión fractal y la lagunaridad también son de tipo oscilatorio y se acoplan con las oscilaciones de la producción de CO_2 , esto es, la geometría fractal medida a través de la dimensión fractal y la lagunaridad se sincronizan con las oscilaciones de la reacción.

Cabe señalar que, durante la reacción $\text{CO} + \text{O}_2$ se consideraron los procesos reportados en los experimentos, a los cuales se les asocian diferentes velocidades. Con excepción de la velocidad de difusión de CO adsorbido, todas las velocidades de los otros procesos se mantuvieron constantes. Además, los sitios vacíos y ocupados por oxígeno adsorbido son capaces de formar un cúmulo de percolación durante la reacción como lo describe Ziff *et al.* [27]. Uno de los hechos interesantes a resaltar de las mediciones realizadas, es la posibilidad de que la geometría de los cúmulos infinitos de percolación puede transitar entre un comportamiento fractal y/o multifractal.

6.1.3. Conclusiones del capítulo 5

Se eligió un cúmulo de percolación infinito representativo para cada una de las 11 longitudes de correlación, los cuales fueron ocupados como soporte para impregnar $\text{Pt}(100)$ y simular la reacción de oxidación de CO . Una de las características que necesitan cumplir los cúmulos infinitos para ser seleccionados es que deben ser los más dispersos, es decir, el cúmulo que ocupe la mayor área sobre la red. Además, los cúmulos deben presentar la mayor dimensión fractal y la curva de la lagunaridad tiene una tendencia lineal, por tanto, presentan la mayor cantidad de masa ocupada y menor cantidad de huecos grandes.

Las simulaciones se hicieron utilizando diferentes velocidades de difusión de CO adsorbido, manteniendo a las otras velocidades de los procesos constantes a las siguientes longitudes de correlación: $\xi = 3.5911, 5.7521, 12.2210, 20.7351, 29.0580$ y 37.4650 u.r., esto significa que, se descartaron los cúmulos infinitos de percolación con $\xi < 3.5911$ u.r. En este sentido se estudió el efecto de la longitud de correlación y la difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ sobre el comportamiento oscilatorio de la reacción.

- a) Se obtuvo la producción de CO_2 y se analizaron las oscilaciones obtenidas, las cuales fueron de tres tipos: amortiguadas, libres irregulares y libres regulares.
- b) Se observó que cuando el valor de ξ disminuye ocurren los siguientes efectos sobre la reacción: i) la propagación de los frentes de reacción se interrumpe y ii) la difusión de CO adsorbido se obstaculiza generando entrapamientos que envenenan la superficie del cúmulo.
- c) Se encontró que si la velocidad de difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ aumenta la producción de $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ disminuye, debido a que la superficie se encuentra con mayor cantidad de

CO adsorbido, por lo cual no se puede adsorber y disociar el oxígeno para formar el frente de reacción y cuando se logra formar colapsa con rapidez por la baja cantidad de oxígeno en la superficie.

- d) Mientras que, a valores bajos de la velocidad de difusión $CO_{(ads)}$ se generan oscilaciones amortiguadas, pero conforme aumenta esta velocidad cambia el comportamiento oscilatorio, pasando de un régimen irregular a tendencias regulares.

En resumen, en este trabajo se lograron cumplir con los objetivos propuestos con base en las hipótesis planteadas, ya que se realizaron las redes correlacionadas, se obtuvieron los cúmulos infinitos de percolación y se hizo la medición de la dimensión fractal y la lagunaridad de ellos. Por otra parte, se llevó a cabo la simulación de la reacción de oxidación de CO en Pt(100) y también se realizó la medición de su geometría fractal. Al finalizar, se hizo una combinación de los dos casos de estudio para observar el comportamiento espaciotemporal en el sistema $CO + O_2/Pt(100)$ en los cúmulos infinitos de percolación.

Como se ha observado en este trabajo de tesis, los resultados se presentan en los capítulos 3, 4 y 5, por tanto las conclusiones están desglosadas en 3 partes, cada una de ellas hace referencia a un capítulo.

6.1.1. Conclusiones del Capítulo 3.

A continuación se describen las conclusiones acerca de las redes generadas y los cúmulos infinitos de percolación.

- a) Se generaron 10 redes correlacionadas 2D con conectividad 4 para 11 diferentes traslapes de sitios y enlaces, dando un total de 110 redes.
- b) A estas 110 redes se les realizó un tratamiento estadístico para trabajar con 5 redes a cada traslape (55 redes en total).
- c) Se hizo el cálculo de la longitud de correlación ξ para estas 55 redes.
- d) Se determinaron los cúmulos de percolación utilizando el algoritmo de Hoshen-Kopelman para las 55 redes.
- e) Se obtuvieron los umbrales de los cúmulos infinitos de percolación.
- f) Se realizaron las mediciones de la dimensión fractal y la lagunaridad de los cúmulos infinitos de percolación.

Cabe señalar que las mediciones y los análisis realizados a las redes correlacionadas y a los cúmulos infinitos de percolación están reportados en la tesis de doctorado del Dr. David Ricardo Hidalgo Olguín [6]. Por tanto, el propósito aquí fue el de hacer la reproducción de ese trabajo para aprender a utilizar los programas y familiarizarse con las mediciones de la geometría fractal.

6.1.2. Conclusiones del Capítulo 4.

En esta parte se describen las conclusiones acerca de las simulaciones de la reacción de oxidación de CO sobre Pt(100) utilizando Monte Carlo dinámico.

- a) Se observó la generación de dos tipos de oscilaciones: libres regulares y amortiguadas, produciendo patrones espaciales de tipo burbuja y turbulentos, respectivamente.
- b) Cuando las oscilaciones regulares se forman, sobre la superficie se crea un mecanismo sincronizado entre la fase gas, los sitios vacíos de ambas geometrías y los reactantes adsorbidos.
- c) Se encontró que los sitios vacíos de las fases hexagonal y cuadrada y el oxígeno adsorbido de los patrones espaciales forman cúmulos infinitos de percolación.
- d) A estos cúmulos se les determinó la dimensión fractal y la lagunaridad.
- e) Se encontró que los comportamientos de la dimensión fractal y la lagunaridad también son de tipo oscilatorio y se acoplan con las oscilaciones de la producción de CO₂, esto es, la geometría fractal medida a través de la dimensión fractal y la lagunaridad se sincronizan con las oscilaciones de la reacción.

Cabe señalar que, durante la reacción $\text{CO} + \text{O}_2$ se consideraron diferentes procesos tomados de los experimentos, a los cuales se les asocian diferentes velocidades, con excepción de la velocidad de difusión de CO adsorbido, todas las velocidades de los otros procesos se mantuvieron constantes. Además, los sitios vacíos y ocupados por oxígeno adsorbido son capaces de formar un cúmulo de percolación durante la reacción como lo describe Ziff *et al.* [27]. Uno de los hechos interesantes a resaltar de las mediciones realizadas, es la posibilidad de que la geometría de los cúmulos infinitos de percolación puede transitar entre un comportamiento fractal y/o multifractal.

6.1.3. Conclusiones del capítulo 5.

A partir de las cinco redes seleccionadas, se eligió un cúmulo percolante representativo de cada una de las longitudes de correlación, con las mejores características para ser ocupados como soporte del cristal de Pt(100) en la simulación de la reacción de oxidación de CO. Algunas de las características que necesitan cumplir los cúmulos infinitos para que sean seleccionados es que deben ser los más dispersos, es decir, el cada cúmulo infinito de percolación que ocupe la mayor área sobre la red. Además, los cúmulos deben presentar la mayor dimensión fractal y la curva de la lagunaridad tiene una tendencia lineal, por tanto, presenta la mayor cantidad de masa ocupada y menor cantidad de huecos grandes.

Las simulaciones se hicieron utilizando diferentes velocidades de difusión de CO adsorbido, manteniendo a las otras velocidades de los procesos constantes a las siguientes longitudes de correlación $\xi = 3.5911, 5.7521, 12.2210, 20.7351, 29.0580$ y 37.4650 u.r. En

este sentido se estudió el efecto de la longitud de correlación sobre el comportamiento oscilatorio de la reacción.

- a) Se obtuvo la producción de CO_2 y se analizaron las oscilaciones obtenidas, las cuales fueron de tres tipos: amortiguadas, libres irregulares y libres regulares.
- b) Cuando el valor de ξ disminuye ocurren los siguientes efectos sobre la reacción: i) la propagación de los frentes de reacción se interrumpe y ii) la difusión de CO adsorbido se obstaculiza generando entrapamientos que llega a envenenar la superficie del cúmulo.
- c) La velocidad de difusión del $\text{CO}_{(\text{ads})}$ tiene un impacto en la producción de CO_2 , esto es, a mayor velocidad de difusión disminuye la producción, debido a que la superficie se encuentra con mayor cantidad de CO adsorbido, por lo cual no se puede adsorber y disociar el oxígeno para formar el frente de reacción y cuando se logra formar colapsa con rapidez por la baja cantidad de oxígeno en la superficie.
- d) A valores bajos de la velocidad de difusión $\text{CO}_{(\text{ads})}$ se generan oscilaciones amortiguadas, pero conforme aumenta esta velocidad cambia el comportamiento oscilatorio, pasando de un régimen irregular a tendencias regulares.

En resumen, en este trabajo se lograron cumplir con los objetivos propuestos con base en las hipótesis planteadas, ya que se realizaron las redes correlacionadas, se obtuvieron los cúmulos infinitos de percolación y se hizo la medición de la dimensión fractal y la lagunaridad de ellos. Por otra parte, se llevó a cabo la simulación de la reacción de oxidación de CO en Pt(100) y también se realizó la medición de su geometría fractal. Al finalizar, se hizo una combinación de los dos casos de estudio para observar el comportamiento espaciotemporal en el sistema $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}(100)$ en los cúmulos percolantes.

6.2 Perspectivas a futuro

Se sabe que la reacción de oxidación de CO ha sido ampliamente estudiada en diferentes tipos de catalizadores, como Pt(100). Sin embargo, los reportes del análisis de la geometría fractal son pocos, principalmente los que se refieren a simulaciones. En este trabajo se hace la aportación de la medición de la dimensión fractal y la lagunaridad de esta reacción sobre Pt(100), por consiguiente, se encontraron modificaciones interesantes a realizar y analizar en proyectos posteriores, los cuales se abordarían como sigue:

- 1. Realizar los estudios de multifractalidad.
- 2. Realizar las mediciones de dimensión fractal y lagunaridad a diferentes temperaturas. Los valores de las temperaturas se tomarían de la ventana de reacción.
- 3. Realizar las mediciones de dimensión fractal y lagunaridad incluyendo defectos del cristal de Pt(100).
- 4. Analizar la geometría fractal de los patrones espaciotemporales a $W_{\text{dif}} = 60 - 90 \text{ s}^{-1}$ a tiempos prolongados.

5. Analizar el efecto que producen los otros procesos de la reacción en la geometría fractal.

Con respecto al estudio de la reacción de oxidación dentro de los cúmulos percolantes se pretende realizar y analizar lo siguiente:

1. Analizar las velocidades de difusión de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ de 60 a 70 s^{-1} utilizando diferentes tamaños del cada cúmulo infinito de percolación. Esto con el fin de encontrar oscilaciones totalmente regulares.
2. Analizar el efecto que producen los otros procesos en las oscilaciones.
3. Estudiar si se presenta el comportamiento multifractal.

Estos estudios se pueden extender a otro tipo de reacciones por ejemplo: la reacción de oxidación de CO por NO en Pt(100) y Rh(111).

BIBLIOGRAFÍA

1. Banerjee S., Easwaramoorthy D., Gowrisankar A. Fractal functions, dimensions, and signal analysis. Springer Nature Switzerland. 1st ed. 2021. ISBN: 978-3-030-62672-3. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-62672-3>
2. Myers R. A. (Ed). Encyclopedia of Complexity and Systems Science. Springer New York. 1st ed. 2009. ISBN: 978-0-387-75888-6. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-30440-3>
3. Millet Luaces R., Beyris Bringuez M. I., Rosales Almaguer M. A. Colonia de hormigas aplicada a la teoría de grafos. Comité Latinoamericano de Matemática Educativa A. C. 2012. ISBN: 978-607-95306-5-5
4. Gleick J. Chaos: Making a new science. Penguin book. 2008. Republicación. ISBN-10: 9780143113454.
5. Janahmadov A.Kh., Javadov M. Fractal approach to tribology of elastomers. Springer Cham. 1st ed. 2019. ISBN: 978-3-319-93861-5. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93861-5>
6. Hidalgo-Olguín D. R. Caracterización de caminantes en cúmulos de percolación con lagunaridad diversa. Tesis de Doctorado, Departamento de Química. UAM – Iztapalapa. 2017.
7. Barnsley M., Vince A. Developments in fractal geometry. Bull. Math. Sci. 3. 299–348. 2013. <https://doi.org/10.1007/s13373-013-0041-3>
8. Allain C., Cloitre M. Characterizing the lacunarity of random and deterministic fractal sets. Phys. Rev. A. 44, 3552 – 3558, 1991. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.44.3552>
9. Perez-Rea M. L., Horta-Rangel J., López-Cajún C., S. López-Lara T., Hernández-Zaragoza J. B., Castaño V. M. Modelo híbrido de percolación y elemento finito para el análisis micromecánico de suelos. Rev. Mex. Cienc. Geol. 26, 335-346, 2009.
10. Martín-Sánchez M., Martín-Sánchez M., T. Pinto G. Aportaciones de Alan Turing al ámbito de la química: Teoría de la morfogénesis e interpretación de algunas reacciones químicas. An. Quím. 108, 322- 327, 2012.
11. Imbihl R., Ertl G. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. Chem. Rev. 95, 697–733, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00035a012>
12. Vernoux P., Lizarraga L., Tsampas M. N., Sapountzi F., M. De Lucas-Consuegra A., Valverde J.L., Souentie S., Vayenas C.G., Tsiplakides D., Balomenou S., Baranova E. Ionically Conducting Ceramics as Active Catalyst Supports. Chem. Rev. 113, 8192–8260, 2013. <https://doi.org/10.1021/cr4000336>
13. Vishnevskii A.L., Savchenko V.I. Self-oscillations in the rate of CO oxidation on Pt(110). React. Kinet. Catal. Lett. 38, 167–173, 1989. <https://doi.org/10.1007/BF02126270>

14. Slin'ko. M. M., Jaeger. N. I. Oscillatory Behaviour in Different Heterogeneous Catalytic Reactions. Elsevier. 86, 121-195, 1994. ISSN: 0167-2991 [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61540-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61540-2)
15. Bertram M., Beta C., Pollmann M., Mikhailov A. S., Rotermund H.H., Ertl G. Pattern formation on the edge of chaos: Experiments with CO oxidation on a Pt(110) surface under global delayed feedback. Phys. Rev. E. 67, 036208, 2002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.036208>
16. Chávez F., Vicente L., Perera A. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100) with adsorbed impurities. J. Chem. Phys. 113, 10353-10360, 2000. <https://doi.org/10.1063/1.1322656>
17. Jackman T. E., Griffiths K., Davies J. A., Norton P. R. Absolute coverages and hysteresis phenomena associated with the CO-induced Pt(100) $\text{hex} \rightleftharpoons (1 \times 1)$ phase transition. J. Chem. Phys. 79, 3529-3533, 1983. <https://doi.org/10.1063/1.446206>
18. Andrade R. F. S., Dewel G., Borckmans P., Modeling of the kinetic oscillations in the CO oxidation on Pt(100). J. Chem. Phys. 91, 2675-2682, 1989. <https://doi.org/10.1063/1.456977>
19. Lele T., Lauterbach J. Spatio-temporal pattern formation during CO oxidation on Pt(100) at low and intermediate pressures: A comparative study. Chaos. 12, 164-171, 2002. <https://doi.org/10.1063/1.1446422>
20. Lauterbach J., Rotermund H.H. Spatio-temporal pattern formation during the catalytic CO-oxidation on Pt(100). Surf. Sci. 311, 231-24, 1994. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90494-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90494-4)
21. Lele T. P., Pletcher T. D., Lauterbach J. Spatiotemporal patterns during CO oxidation on Pt(100) at elevated pressures. AIChE J. 47, 1418-1424, 2001. <https://doi.org/10.1002/aic.690470617>
22. Cox M. P., Ertl G., Imbihl R. Spatial Self-Organization of Surface Structure during an Oscillating Catalytic Reaction. Phys. Rev. Lett. 54. 15, 1725 – 1728, 1985. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.54.1725>
23. Gruyters M., Ali T., King D. A. Theoretical Inquiry into the Microscopic Origins of the Oscillatory CO Oxidation Reaction on Pt(100). J. Phys. Chem. 100, 14417-14423, 1996. <https://doi.org/10.1021/jp960287f>
24. Alas S. J. Estudio del efecto de sitios inertes en la reacción $\text{CO} + \text{O}_2$ en Pt(100) por simulaciones de Monte Carlo dinámico. Rev. Mex. Ing. Quím. 13, 811-821, 2014. ISSN:1665-2738.
25. Mai J., von Niessen W., Blumen A. The $\text{CO} + \text{O}_2$ reaction on metal surfaces. Simulation and mean-field theory: The influence of diffusion. J. Chem. Phys. 93, 3685-3692, 1990. <https://doi.org/10.1063/1.459691>
26. Kuzovkov V. N., Kortlüke O., von Niessen W. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt single crystal surfaces: Theory and simulation. J. Chem. Phys. 108, 5571-5580, 1998. <https://doi.org/10.1063/1.475341>

27. Ziff R. M., Fichthorn K. Fractal clustering of reactants on a catalyst surface. *Phys. Rev. B.* 34, 2038 – 2040, 1986. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.2038>
28. Ziff R. M., Gulari E., Barshad Y. Kinetic Phase Transitions in an Irreversible Surface-Reaction Model. *Phys. Rev. Lett.* 56, 2553-2556, 1986. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.56.2553>
29. Albano E. V. Monte-Carlo simulation of the oxidation of carbon monoxide on fractal surfaces. *Surf. Sci.* 235, 351-359, 1990. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(90\)90810-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90810-U)
30. Park H., Kim H., Lee S. Monte Carlo simulations of catalytic CO oxidation on fractal surfaces of dimension between two and three. *Surf. Sci.* 380, 514-521, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00031-9)
31. Gao Z., Yang Z. R. Dynamic scaling behavior of the Ziff-Gulari-Barshad model on regular fractal lattices: The influence of lacunarity. *Phys. Rev. E.* 59, 2795 – 2800, 1999. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.59.2795>
32. Gao Z., Yang Z. R. Dynamic behavior of the Ziff-Gulari-Barshad model on fractal lattices: The influence of the order of ramification. *Phys. Rev. E.* 60, 2741- 2744, 1999. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.2741>
33. Bianco F., Chibbaro S., Vergni D., Vulpiani A. Reaction spreading on percolating clusters. *Phys. Rev. E.* 87, 062811, 2013. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.062811>
34. Pavlenko N. CO-activator model for reconstructing Pt(100) surfaces: local microstructures and chemical turbulence. *Phys. Rev. E.* 77, 026203, 2008. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.77.026203>
35. I. Q. I. Salomón de Jesús Alas Guardado. Estudio de Oscilaciones en la Reacción de NO + CO sobre Pt(100) por Simulaciones de Monte Carlo. Tesis de Doctorado, Departamento de Química, UAM – Iztapalapa, 2006
36. Hoshen J., Kopelman R. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Phys. Rev. B.* 14, 3438-3445, 1976. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.14.3438>
37. Gillespie D.T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *J. Comput. Phys.* 22, 403-434, 1976. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(76\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90041-3)
38. Gelten R. J., Jansen A. P. J., van Santen R. A., Lukkien J. J., Segers J. P. L., Hilbers P. A. J. Monte Carlo simulations of a surface reaction model showing spatio-temporal pattern formations and oscillations. *J. Chem. Phys.* 108, 5921-5934, 1998. <https://doi.org/10.1063/1.476003>
39. Gumiel P., Arias M. Introducción a los fractales: una nueva forma de analizar la geometría y cuantificar los procesos geológicos. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. Secc. Geol.* 100, 115-127, 2005. ISSN 0366-3272.
40. Cheng Q. Multifractal Modeling and Lacunarity Analysis. *Math. Geol.* 29, 919–932, 1997. <https://doi.org/10.1023/A:1022355723781>

41. Luo L., Lin H. Lacunarity and Fractal Analyses of Soil Macropores and Preferential Transport Using Micro-X-Ray Computed Tomography. VZJ. 8, 233-241, 2009. <https://doi.org/10.2136/vzj2008.0010>
42. Alas S. J., Zgrablich G. Study of oscillations and pattern formation in the CO+O₂ reaction on Pt(100) surfaces through dynamic Monte Carlo simulation. Appl. Surf. Sci. 253, 5856-5863, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.046>
43. A. Karperian (2005) FracLac for ImageJ-FracLac Advanced User's Manual. <https://imagej.nih.gov/>