



00571 2 25  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REACCIONES QUIMICAS CATALITICAS  
SUPERFICIALES: TEORIA Y SIMULACION.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS  
( F I S I C O Q U I M I C A )  
P R E S E N T A:  
JOSE FRANCISCO L CHAVEZ RIOS

MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

270067



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado.**

Presidente:	Dr. François Leyvraz Waltz
Primer Vocal:	Dra. Sara María Teresa de la Selva Monroy
Segundo Vocal:	Dr. Raúl Rechtman Schrenzel
Tercer Vocal:	Dr. Álvaro Salas Brito
Secretario:	Dra. Eugenia Corvera Poiré
Primer Suplente:	Dr. Vicente Talanquer Artigas
Segundo Suplente:	Dra. María del Pilar Ortega Bernal

**Lugar donde se desarrolló el tema:**

Departamento de Física y Química Teórica

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor de Tesis: Dr. Luis Vicente Hinestroza

Sustentante: José Francisco Chávez Ríos

## CONTRIBUCIONES

Los resultados novedosos generados durante el desarrollo de este trabajo se encuentran vertidos en las siguientes publicaciones:

“Effect of inert sites on the kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100)”, Chávez, F., Vicente, L., Perera, A., Moreau, M., *J. Chem. Phys.* **109**, 8617 (1998).

“Dynamics of front propagation in the catalytic CO oxidation on Pt(100)”, Chávez, F., Vicente, L., Perera, A., Moreau, M., *J. Chem. Phys.* **110**, (1999).

“Cellular automata approach to dissociative adsorption of molecules on a substrate with reconstruction”, Chávez, F., Vicente, L., *Molecular Physics* **96**, 963 (1999).

## AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar esta oportunidad para agradecer sinceramente a todos y cada uno de los integrantes del jurado por sus valiosas sugerencias y fructíferas discusiones que ayudaron a darle forma final a este trabajo. Varios puntos importantes que no habían sido suficientemente atendidos pudieron ser identificados y corregidos gracias a ellos.

Agradezco también a los miembros del comité tutorial, Drs. Vicente Talanquer Artigas y Gustavo Martínez Mekler, por el tiempo invertido en el seguimiento y en la orientación del desarrollo de este proyecto.

Agradezco, asimismo, a los Drs. Michel Moreau y Aurelien Perera la calurosa hospitalidad que pude disfrutar durante las dos estancias de investigación que llevé a cabo en el Laboratoire de Physique Theorique des Liquides en París, Francia. Además de una extraordinaria experiencia personal, estas visitas resultaron muy provechosas también desde el punto de vista académico y enriquecieron en gran medida esta tesis.

Por último, quiero agradecer muy especialmente a mi director de tesis, el Dr. Luis Vicente Hinestroza, por su invaluable guía y apoyo en diversos asuntos, tanto de orden académico como práctico, así como por la enorme cantidad de tiempo invertida en los innumerables seminarios y discusiones que llevamos a cabo en las diferentes etapas del desarrollo de este trabajo.

Sobra decir, por supuesto, que cualquier error o incoherencia de esta tesis me pertenece a mí exclusivamente.

*A Georgina y Roberto*

---

## RESUMEN

En este trabajo estudiamos diversos aspectos de la oxidación de CO sobre una superficie de platino y de la adsorción disociativa de hidrógeno sobre níquel, por medio de un autómatas celular y un modelo cinético. El tipo de fenómenos que estamos interesados en investigar se describe en los antecedentes, capítulo 2. Los detalles del autómatas desarrollado aparecen en la metodología, capítulo 3.

En el capítulo 4 estudiamos la adsorción disociativa de un dímero, usando la nomenclatura del sistema Ni(110)-H. Debido a la menor complejidad de este sistema es posible aproximar de manera analítica algunos resultados concernientes a la concentración de saturación en conexión con la teoría de los procesos de adsorción aleatoria secuencial (RSA). Estudiamos el efecto de incluir interacciones laterales entre las especies adsorbidas y de qué manera éstas producen multiestabilidad en las isotermas de adsorción, alejándolas del comportamiento tipo Langmuir.

Usando el autómatas propuesto, construimos los diagramas de fases tipo Ziff-Gulari-Barshad para la oxidación catalítica de CO y estudiamos los efectos de los diferentes parámetros involucrados. Asimismo, construimos el diagrama de bifurcaciones, tanto para la superficie Pt(100) como para Pt(110), usando el acoplamiento entre la transformación de fase superficial y la adsorción de CO como mecanismo generador de las oscilaciones cinéticas. En esta parte se persigue entender el efecto de las impurezas en las oscilaciones y los resultados se discuten en el capítulo 5. Este diagrama también se puede construir a partir de un modelo de ecuaciones diferenciales acopladas propuesto, del cual es posible extraer información de manera analítica y que se discute en el capítulo 6.

En el capítulo 7 estudiamos la propagación de frentes de reacción en la oxidación catalítica de CO, usando un autómatas celular y comparando con ecuaciones extraídas de la teoría de crecimiento de interfases. La propagación del frente se estudia en un medio con impurezas inertes que bloquean su avance. Estudiamos dos casos. En el escenario simple, se desprecia la difusión superficial de las moléculas de CO y el cálculo de los exponentes dinámicos permite clasificar el fenómeno dentro de una clase de universalidad conocida como Kardar-Parisi-Zhang (KPZ). En este caso se propone además una descripción en términos de un proceso estocástico. En el segundo caso se toma en cuenta la difusión superficial de CO. En este caso los resultados numéricos indican una dependencia continua de los exponentes dinámicos con la constante de adsorción. En este mismo capítulo estudiamos el efecto de las impurezas en la velocidad de propagación de los frentes y en particular corroboramos algunos resultados experimentales concernientes a la validez de la ley de Snell en sistemas químicos. Nuestro trabajo es uno de los primeros en simular con éxito estos resultados.

Finalmente, en el capítulo 8 presentamos nuestras conclusiones de carácter general y discutimos algunas posibles direcciones para continuar la investigación de los temas

desarrollados en este trabajo. En particular presentamos algunas observaciones preliminares sobre las condiciones necesarias para la formación de trenes de onda y espirales.

El apéndice A es una breve descripción de la técnica de análisis de estabilidad lineal usadas en el estudio del modelo cinético y el apéndice B presenta una breve introducción a la teoría del crecimiento de superficies autoafines.

---

## ABSTRACT

We study several aspects of the oxidation of CO on Pt surfaces and of the dissociative adsorption of hydrogen on Ni(110), by means of a cellular automaton simulation and a kinetic model. Chapter 2 presents the kind of the phenomena we are interested in. Details of our cellular automaton are described on chapter 3.

Chapter 4 is devoted to the study of dissociative adsorption of a diatomic molecule using the language of the Ni(110)-H system. The relative simplicity of this model allows for some analytical calculations of the jamming coverage within the framework of random sequential adsorption theory (RSA). Comparisons with simulation results are possible. We also study the effect of lateral interactions among the adsorbed particles and how these naturally lead to the onset of multiple stability.

We apply our automaton to the construction of the Ziff-Gulari-Barshad phase diagrams and study how this diagram is modified by some of the several parameters involved. We also construct bifurcation diagrams for both Pt(100) and Pt(110), showing the region of existence of oscillations and compare our results to previous reports. The novel ingredient in our work is understanding the effect of inert sites or impurities on the kinetic oscillations. These results are fully discussed on chapter 5. A set of coupled non-linear differential equations is proposed in chapter 6 as a model of the kinetic oscillations in the systems under consideration. This model provides means for the purely analytical construction of the bifurcation diagrams.

Propagation of chemical reaction fronts in the oxidation of CO is discussed on chapter 7. Two cases are considered. In the first one, no diffusion of the adsorbed CO is allowed and in this case it is found that the fluctuations of the interface follow the Kardar-Parisi-Zhang equation. A description in terms of a stochastic process is proposed. In the second situation diffusion is allowed and in this case our numerical results indicate a continuous dependence of the dynamical exponents on the diffusion constant. The refracting properties of chemical waves moving on media with different inert sites density are also investigated and results are compared to experimental reports.

Finally in chapter 8 we present general conclusions and discuss several possible directions for future work on this field. Particularly, we present some preliminary observations concerning the conditions necessary for the formation of wave trains and spiral spatial patterns.

A brief review of the techniques of local stability can be found on appendix A and appendix B contains an introduction to the theory of self-affine surface growth.

---

## INDICE

<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>... 1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>... 4</b>
<b>3. METODOLOGIA</b>	<b>... 11</b>
<b>4. RESULTADOS I: ADSORCION DISOCIATIVA</b>	<b>...14</b>
4.1 Esquema de simulación, 16	
4.2 Superficie limpia, partículas inmóviles, 17	
4.3 Superficie limpia, efecto de la difusión superficial y la desorción, 21	
4.4 Efecto de las impurezas, 21	
4.5 Isotermas de adsorción y multiestabilidad, 24	
<b>5. RESULTADOS II: DIAGRAMAS DE FASES Y BIFURCACION</b>	<b>... 26</b>
5.1 Diagrama de fases, 26	
5.2 Mecanismo de Eley-Rideal, 28	
5.3 Efecto de la desorción de CO, 29	
5.4 Efecto de la difusión superficial de CO, 31	
5.5 Sitios inertes, 32	
5.6 Oscilaciones cinéticas, 33	
<b>6. RESULTADOS III: MODELO CINETICO</b>	<b>... 40</b>
6.1 Modelo Simple, 42	
6.2 Modelo completo para el caso de Pt(100), 44	
6.3 Efecto de las impurezas, 47	
6.4 Modelo completo para el caso Pt(110), 48	
<b>7. RESULTADOS IV: PROPAGACION DE UN FRENTE DE REACCION...</b>	<b>49</b>
7.1 Frentes de reacción en el caso simple, 50	
7.2 Descripción microscópica del frente simple, 54	
7.3 Efecto de la difusión superficial de CO, 55	
7.4 Frentes de reacción en un medio con impurezas, 57	
7.5 Refracción de ondas químicas, 58	
<b>8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	<b>... 62</b>
<b>APENDICE A: ANALISIS DE ESTABILIDAD LINEAL</b>	<b>... 65</b>
<b>APENDICE B: ANALISIS DE ESCALAMIENTO</b>	<b>... 69</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>... 73</b>

### INTRODUCCION

La idea de que un sistema sujeto a condiciones externas bien definidas sigue una evolución única y que una pequeña variación en estas condiciones producirá una variación pequeña en la respuesta del sistema, ha dominado por mucho tiempo el desarrollo científico y ha conducido lentamente a la imagen de un mundo lineal. En esta imagen, los efectos observados están ligados a las causas subyacentes por un conjunto de leyes que para todo fin práctico se reducen a proporcionalidades simples. Con todo lo atractivo que resulta esta representación, muestra solamente una visión parcial del mundo. De hecho, la mayoría de los fenómenos físicos exhibe desviaciones cualitativas importantes del régimen de proporcionalidad.

Una diferencia fundamental entre las leyes lineales y no lineales es que estas últimas no cumplen la propiedad de superposición. En un sistema lineal, el efecto resultante de la acción combinada de dos causas diferentes es simplemente la superposición de los efectos de cada causa tomadas individualmente. En un sistema no lineal, la adición de dos acciones elementales puede inducir efectos completamente nuevos que reflejan la cooperación entre los elementos que los constituyen. Pueden producirse transiciones abruptas, multiplicidad de estados, formación de estructuras o a una marcada impredecibilidad temporal y espacial conocida como caos determinístico.

Los sistemas dinámicos irreversibles muestran un comportamiento muy complicado, que incluye estructuras disipativas, oscilaciones temporales y espaciales, transiciones cinéticas de fase, etc. y debido a que estos sistemas están fuera de la descripción de la mecánica estadística clásica, no hay una teoría general que los describa. Por ello es importante examinar modelos dinámicos específicos.

Las no linealidades surgen en una amplia colección de fenómenos naturales, desde la mecánica clásica hasta la biología. En particular en este trabajo estamos interesados en su aparición en sistemas químicos. Las primeras oscilaciones sostenidas en sistemas catalíticos homogéneos se observaron en una reacción redox conocida como la reacción de Belousov-Zhabotinski (BZ), [1-3]. Se puede seguir visualmente la composición del sistema a través de cambios de color o más cuantitativamente colocando electrodos específicos en la solución. Cuando la reacción se efectúa en un reactor abierto se observan oscilaciones no amortiguadas en la concentración de los intermediarios que pueden ser sostenidas por largos periodos de tiempo. Gran cantidad de trabajo teórico y experimental se ha realizado en torno a esta reacción.

En la década de los setenta, se encontró en la oxidación de hidrógeno sobre níquel y de monóxido de carbono sobre catalizadores de platino, la primera evidencia experimental de oscilaciones sostenidas en sistemas químicos heterogéneos [4].

Desde entonces se ha multiplicado el número de reacciones heterogéneas oscilantes encontradas y se ha intensificado su investigación. La referencia [4] es una buena revisión de las reacciones que se agrupan dentro de esta categoría. Estos sistemas son un campo natural y fértil de comportamiento no-lineal y el estudio de reacciones químicas con catalizadores ideales ha dado una concepción fundamental de como interaccionan las moléculas con los catalizadores para formar los diferentes productos. Más recientemente, las técnicas de análisis de superficies han descubierto la rica variedad de patrones espaciales que acompañan a las oscilaciones temporales.

La aparición de oscilaciones no carece de interés desde el punto de vista práctico. La información respecto a los mecanismos de estas reacciones puede ser relevante para procesos de control y diseño de reactores. Además, algunos resultados demuestran que bajo ciertas condiciones se puede obtener una mayor velocidad global de reacción si ésta procede a través de oscilaciones que si lo hace a través de un estado estable estacionario.

En este trabajo estudiamos diversos aspectos de las reacciones químicas catalíticas superficiales, concentrándonos en dos sistemas: la adsorción disociativa de hidrógeno sobre níquel y la oxidación de monóxido de carbono (CO) sobre superficies de platino. En particular, la dinámica de la oxidación de CO sobre la superficie de diversos metales de transición es de gran interés tanto desde el punto de vista fundamental como práctico. Esta reacción ha sido estudiada en diversas condiciones que varían desde presiones de ultra vacío ( $10^{-8}$  Torr) hasta presión atmosférica, sobre platino soportado en aluminio, [5], [6] o zeolitas [7] o simplemente sobre alambres de platino [8]. El interés que este sistema ha despertado puede explicarse considerando dos características del mismo: desde el punto de vista cinético es relativamente simple porque existen pocos estados adsorbidos intermedios y solamente una reacción global; desde el punto de vista tecnológico la reacción es importante debido a su extendido uso en los convertidores catalíticos para el tratamiento de los gases de combustión y en algunos sistemas de detección de gases.

Los pasos fundamentales en la catálisis heterogénea y que definen el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood son (1) la adsorción de las especies reactivas sobre una superficie, (2) su reacción química, y (3) la desorción de los productos. A través de numerosos estudios se ha establecido firmemente que éste es el mecanismo dominante en la oxidación catalítica de CO. La descripción más simple del proceso debe incluir los siguientes pasos:



donde  $S$  representa un sitio desocupado en la superficie. Bajo las condiciones experimentales de interés es posible despreciar la desorción de las moléculas de oxígeno, por lo cual, generalmente el único proceso que se considera reversible es la adsorción de CO.

Recientemente, la observación y análisis de oscilaciones sostenidas ha despertado mucho interés y las reacciones catalíticas heterogéneas son un campo propicio para su surgimiento. La aplicación de modernas técnicas de análisis de superficies ha contribuido en gran medida a entender los mecanismos subyacentes. Estas oscilaciones representan excelentes ejemplos de auto-organización y en nuestros días constituyen un activo campo de investigación.

## CAPITULO 2

### ANTECEDENTES

En los últimos años las técnicas de análisis de superficies han descubierto la gran variedad y riqueza de comportamiento de la reacción de oxidación de CO sobre platino, revelando paulatinamente toda su complejidad. Los estudios más completos, realizados en condiciones de ultra alto vacío, fueron realizados por Ertl y su grupo [9], usando planos cristalográficos bien definidos de platino. Ellos han medido concentraciones de reactivos y productos en fase gaseosa, especies superficiales y cambios en el estado de la superficie. Se ha encontrado, que las interacciones locales favorecen la formación de cúmulos o "islas" de átomos de oxígeno adsorbidos. Otro fenómeno interesante presente en este sistema es la existencia de una transición de primer orden entre un estado reaccionante y un estado inactivo, en el que la superficie se encuentra saturada de moléculas de CO que bloquean la adsorción del oxígeno y que por lo tanto inhiben la reacción (envenenamiento del catalizador). Un diagrama experimental en el que se aprecia este comportamiento se muestra en la figura 2.1, [10].

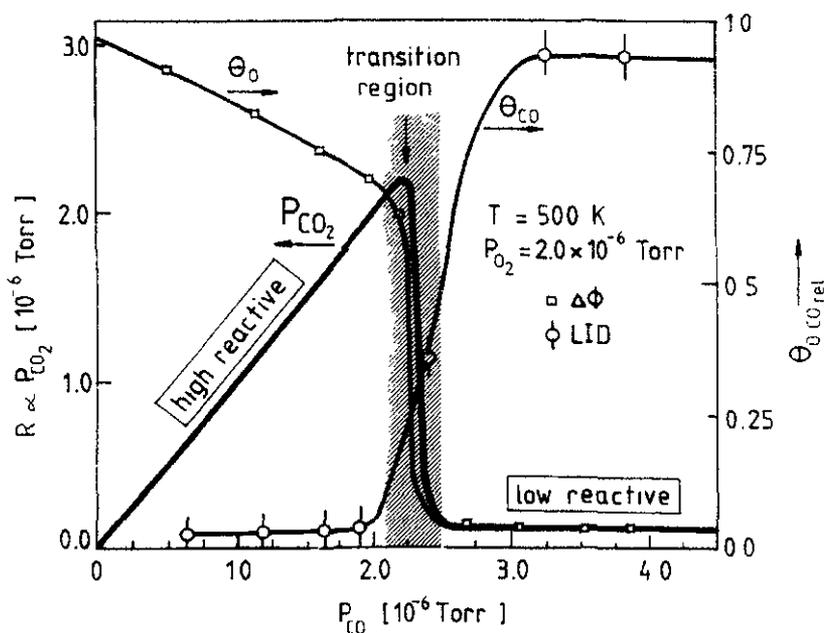
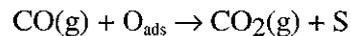


Fig. 2.1. La velocidad de la reacción de oxidación de CO como función de la presión parcial de CO en la fase gaseosa,  $P_{CO}$ , a temperatura y presión parcial de oxígeno,  $P_{O_2}$ , constantes. Tomado de la referencia [10].

De acuerdo a la velocidad de reacción existen dos ramas: una rama de reactividad alta, en la cual la velocidad de reacción se incrementa con  $P_{CO}$  y una rama de reactividad prácticamente nula. A bajas presiones de CO la concentración superficial de oxígeno  $\theta_{OX}$  es alta y cada molécula de CO que se adsorbe reacciona rápidamente. Al aumentar  $P_{CO}$  la concentración de CO adsorbidos,  $\theta_{CO}$ , se incrementa y comienza a inhibir la adsorción de oxígeno; la velocidad de producción de  $CO_2$  pasa por un máximo y decrece.

En 1986, Ziff et al. propusieron un esquema de simulación que tuvo éxito en reproducir algunas de las características del sistema, especialmente la transición de primer orden hacia el estado envenenado [11]. Sin embargo, muchas preguntas quedaban aún por responderse y se abrió el camino a una serie de trabajos que fueron profundizando en el tema proponiendo simulaciones y modelos de creciente complejidad. Algunos investigadores estudiaron los efectos producidos por la formación de cúmulos de  $O_{ads}$  [12,13].

Uno de los puntos controversiales del modelo de Ziff es que además de la transición de primer orden, presenta una transición de segundo orden entre un estado envenenado con oxígeno y el estado reactivo. Esta transición nunca ha sido observada experimentalmente; la velocidad de reacción comienza a incrementarse en cuanto la presión de CO es diferente de cero. Se ha demostrado que si el mecanismo de Eley-Rideal



es añadido al modelo, desaparece la transición de segundo orden [14].

Asimismo, se ha estudiado el efecto de incluir los procesos de desorción y difusión superficial de las especies involucradas sobre el diagrama de fases [15]. Se ha encontrado que la desorción de CO conduce a la destrucción de la transición de primer orden (se suaviza; se convierte en un acercamiento gradual hacia el estado inerte), debido principalmente a una disminución de la velocidad de crecimiento de los cúmulos de CO. En cuanto a la difusión, típicamente sólo se considera la movilidad superficial de las moléculas de CO. Este proceso solamente puede ocurrir en las fronteras de las "islas" de CO y también se opone a su crecimiento. Como consecuencia la transición de primer orden se desplaza hacia valores mayores de  $P_{CO}$ .

Otros investigadores se han concentrado en el estudio de los efectos de las interacciones laterales entre las especies adsorbidas [16]. Estas interacciones resultan en cambios cualitativos en el diagrama de fases original, especialmente en la desaparición de la transición de segundo orden.

Bajo determinadas condiciones se presentan oscilaciones temporales de la velocidad de reacción asociadas con la formación de patrones espaciales. Una exhaustiva revisión de los avances en cinética oscilatoria en sistemas heterogéneos se puede

encontrar en la referencia [17]. Estas oscilaciones están acopladas con transformaciones periódicas entre dos fases superficiales que se desplazan en forma de onda a lo largo de la muestra. Las oscilaciones cinéticas presentes en la oxidación de monóxido de carbono sobre superficies de platino constituyen un campo que ha generado gran interés. Se conocen por lo menos tres mecanismos responsables de las oscilaciones: i) transformaciones estructurales de fase superficial inducidas por adsorción, ii) el proceso de facetado y iii), procesos de formación de estados de oxígeno fuertemente unidos al sustrato.

i). Las oscilaciones ligadas a transformaciones de la fase superficial fueron observadas por primera vez en el plano Pt(100), [18]. Una superficie limpia de Pt(100) no tiene el mismo ordenamiento de átomos que el seno del material. El seno existe como una malla cuadrada (1x1), pero en la superficie ocurre una reconstrucción energéticamente favorable hacia una fase quasihexagonal (hex). Ver Figura 2.2. La fase hex tiene una probabilidad muy baja de adsorción disociativa de oxígeno y por lo tanto virtualmente no presenta actividad catalítica. Al aumentar la concentración superficial de CO, la fase (1x1) se ve energéticamente favorecida y al llegar a un recubrimiento crítico  $\theta_{CO}=0.08$  (en la fase hex) ocurre una transición de primer orden hacia la fase (1x1). Esta fase puede continuar adsorbiendo CO y llegar a un recubrimiento perfecto  $\theta_{CO}=0.5$  (un átomo de Pt ocupado y uno no) que inhibe la adsorción de oxígeno.

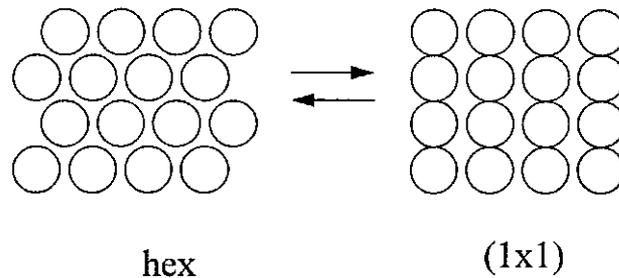


Fig. 2.2. Representación esquemática de las configuraciones hex y (1x1) de la superficie de Pt(100). Los círculos representan átomos de Pt.

Si disminuye el recubrimiento de CO, por ejemplo por aumento de temperatura, se observa la transición de fase inversa, pero ésta ocurre a  $\theta_{CO}=0.3$ . Este fenómeno es una forma de histéresis; para  $0.08 \leq \theta \leq 0.3$  el sistema puede estar en cualquiera de las dos fases, dependiendo de su estado previo.

El hecho importante para la aparición de las oscilaciones es que la probabilidad de adsorción del oxígeno en la fase (1x1) es varios órdenes de magnitud mayor que en la

fase hex. En el escenario básico, de manera muy simplificada, se parte de una superficie limpia que comienza a adsorber CO hasta que ocurre la transición hex  $\rightarrow$  (1x1). Esta fase tiene una alta probabilidad de adsorción de O<sub>2</sub>: los átomos de oxígeno adsorbidos reaccionan rápidamente con las moléculas de CO adsorbidas. Si las condiciones son adecuadas las concentraciones de las dos especies se abaten suficientemente para inducir la transformación (1x1)  $\rightarrow$  hex y el ciclo se reinicia. Un ejemplo tomado de la literatura del tipo de oscilaciones que se observan en estos sistemas se muestran en la figura 2.3

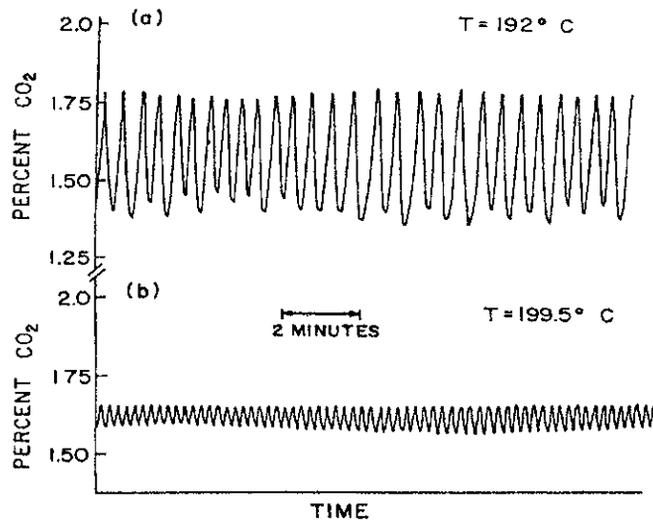


Figura 2.3. Oscilaciones en la velocidad de producción de CO<sub>2</sub>, a dos temperaturas distintas. Tomado de la referencia [4].

Se ha verificado un mecanismo similar para el régimen oscilatorio de la oxidación de CO sobre el plano Pt(110), [19]. En este caso las fases involucradas son una fase (1x1) y otra (1x2) o de “hilera faltante”. Sin embargo, el intervalo de P<sub>CO</sub> dentro del cual ocurren las oscilaciones es considerablemente menor con respecto al de Pt(100). Este comportamiento se atribuye a que la diferencia entre la probabilidad de adsorción del oxígeno entre las dos fases involucradas no es tan grande como en el caso del Pt(100). La otra diferencia importante entre estos dos planos, es que en el caso del Pt(110) se observan oscilaciones mucho más regulares y reproducibles, lo que ha llevado a proponer a otros mecanismos de auto-organización espacial como responsables de las oscilaciones. La figura 2.4 muestra la región de existencia de las oscilaciones cinéticas en Pt(100) y Pt(110) dentro del espacio P<sub>O<sub>2</sub></sub> - P<sub>CO</sub> a temperatura constante.

ii) El proceso de facetado es la aparición de nuevas orientaciones superficiales en un catalizador. En el caso del Pt(110), los análisis de los patrones de difracción muestran una transformación estructural continua hacia la formación de terrazas que conservan la

orientación (110), separadas por escalones con orientación (100). El caso límite de fuerte facetado es un plano (210), en el que se alternan una celda unitaria (110) y una celda unitaria (100). Se trata de un proceso lento porque involucra el transporte de átomos de platino. El facetado de Pt(110) está asociado con un incremento de la actividad catalítica puesto que los escalones(100) poseen una probabilidad de adsorción de  $O_2$  mayor que el de la superficie plana (110) [4].

Con base en los estudios realizados se puede proponer el siguiente escenario para las oscilaciones en Pt(110). Partiendo de una superficie muy poco facetada, el CO adsorbido crea las condiciones necesarias para el crecimiento de las facetas. Debido a la aparición de los escalones (100) comienza a adsorberse oxígeno y consecuentemente se incrementa la velocidad de la reacción. Más adelante las condiciones de la superficie han cambiado y se tiene un alto recubrimiento de oxígeno, lo que reduce considerablemente la velocidad de crecimiento de las facetas. En este punto los procesos térmicos de reordenamiento se convierten en los dominantes, desaparecen las facetas y se alcanza el estado inicial del ciclo.

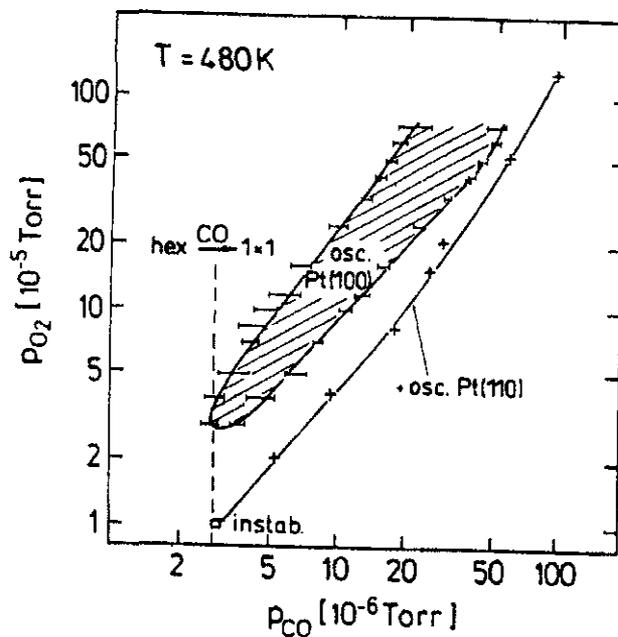


Figura 2.4. Condiciones  $P_{O_2}$ - $P_{CO}$  para la existencia de oscilaciones en Pt(100) y Pt(110) a temperatura fija de 480 K. Tomado de la referencia [25].

iii) Algunos autores han propuesto la formación de estados de oxígeno fuertemente ligados al sustrato, como un mecanismo alternativo, tal vez complementario, para explicar las oscilaciones, especialmente las observadas en Pt(210) [20].

Teóricamente estas oscilaciones han sido estudiadas usando conjuntos de ecuaciones diferenciales acopladas que describen la cinética de los diferentes procesos involucrados [21-23] y simulaciones en computadora [24-27]. Estos modelos han tenido éxito en reproducir las características cualitativas de las oscilaciones observadas experimentalmente, usando la transformación de fase  $\text{hex} \rightarrow (1 \times 1)$  como el mecanismo impulsor. Pocas simulaciones se han desarrollado con respecto al facetado y la formación de estados de oxígeno fuertemente adsorbidos[28].

Los trabajos pioneros del grupo de Ertl demostraron que las oscilaciones durante la oxidación catalítica de CO sobre Pt(100) estaban asociadas con la aparición de estructuras espaciales [29]. Sus resultados muestran que el CO no es eliminado uniformemente de la superficie sino que una onda química se propaga sobre ella. Una onda química puede definirse como un gradiente pronunciado de concentración que viaja con perfil y velocidad constante a través de un medio reactivo. Estas ondas emanan de las orillas de la muestra, las cuales exhiben una mayor concentración de defectos estructurales que favorecen la adsorción de oxígeno y que por lo tanto actúan como centros de iniciación para la eliminación reactiva de CO. La formación de la onda química puede describirse de la siguiente manera: en la zona de iniciación, si la eliminación de CO ha comenzado, se forma un gradiente de concentración entre esta zona y las áreas adyacentes donde el recubrimiento de CO es perfecto. Como resultado la concentración superficial de la zona no reactiva disminuye y el proceso puede continuar de la misma forma a través de toda la superficie.

Inicialmente, los frentes de reacción difusión (FRD) observados en este sistema usando microscopía de fotoemisión de electrones (PEEM), parecían tener perfiles de concentración simples y abruptos. Sin embargo, estudios recientes usando no sólo PEEM sino también microscopía de electrones de baja energía (LEEM), han demostrado que el FRD exhibe una estructura bastante complicada y hasta el momento persisten dudas sobre las características de las fases involucradas [30]. La técnica conocida como PEEM consiste en iluminar la superficie muestra con luz UV de una lámpara de deuterio y monitorear la distribución de intensidad de los electrones fotoemitidos con un sistema óptico adecuado. La intensidad de los electrones depende de la función trabajo local, la cual a su vez depende de los momentos dipolares de los adsorbatos.

La oxidación de CO sobre Pt (110) exhibe una mayor variedad de patrones espaciales: en este caso se han encontrado ondas concéntricas elípticas que emanan de centros de nucleación y que se desplazan con velocidades anisotrópicas, ondas espirales giratorias ondas estacionarias y turbulencia química [31]. Las regiones entre las ondas concéntricas cambian periódicamente de estar cubiertas con CO a estar cubiertas con oxígeno durante las oscilaciones cinéticas. Esta transición ocurre casi instantáneamente en fase, demostrando la importancia del acoplamiento global a través de la fase gaseosa. El acoplamiento a través de la fase gaseosa aparentemente no juega ningún papel en el Pt(100) debido a que la región de existencia de oscilaciones en el diagrama de bifurcación es mucho más amplia, lo que produce que el sistema sea menos sensible a pequeñas variaciones en las presiones parciales de los reactivos.

Una onda espiral se forma a partir de una onda plana que se rompe. Generalmente esto ocurre cuando la onda pasa por una región que tiene diferentes parámetros cinéticos, por ejemplo un defecto estructural, pero también puede generarse a partir de una distribución especial no uniforme dentro de un medio homogéneo. En este último caso, en la ausencia de defectos locales todas las espirales exhiben períodos de rotación y longitudes de onda determinados por los parámetros externos de control. En los defectos, los parámetros cinéticos se modifican (por ejemplo, el coeficiente de adsorción). Estas regiones pueden actuar como centros de las espirales y dar origen a una distribución de períodos de rotación y longitudes de onda [32].

A temperaturas altas (550 K) se observan oscilaciones armónicas regulares de períodos de sólo unos pocos segundos. Bajo estas condiciones aparecen ondas estacionarias sobre la superficie del catalizador. Todavía no se sabe que determina la posición y el espaciamiento entre estas ondas estacionarias.

Por su parte, también se han llevado a cabo estudios de oxidación de CO sobre la superficie de Pt(210). Aquí se han encontrado también patrones concéntricos aunque en este caso la velocidad de propagación es isotrópica [33].

Paralelamente con estos avances experimentales, la formación de patrones espaciales en sistemas reaccionantes heterogéneos ha sido estudiada por medio de modelos de reacción-difusión fenomenológicos adaptados a sistemas particulares [34, 35], descripciones mesoscópicas derivadas a partir de ecuaciones maestras microscópicas [36, 38], y simulaciones tipo Monte Carlo [39].

## CAPITULO 3

---

### METODOLOGIA

Los fenómenos descritos pueden ser modelados con un autómata celular que incorpora características probabilísticas en las reglas de actualización de las celdas. Como en todos los autómatas celulares, en nuestra propuesta existe cierto grado de arbitrariedad en la selección y definición de las reglas de actualización. Sin embargo, el hecho notable es que estas reglas, que por lo general se refieren a sitios dentro de una vecindad relativamente pequeña, pueden conducir a un comportamiento global que reproduzca cualitativamente las características más importantes del proceso estudiado, ayudando a entender de esta manera cuales son los procesos microscópicos relevantes. Nuestro modelo está basado en el autómata propuesto por primera vez en la referencia [26]. Se considera a la superficie metálica como una malla bidimensional simple de sitios activos con condiciones a la frontera periódicas. La descripción que sigue usa la nomenclatura del sistema *CO/Pt(100)*.

La dinámica se desarrolla en dos mallas bidimensionales rectangulares. Una de ellas se emplea para representar las diferentes estructuras superficiales del sustrato, en este caso las fases hex y (1x1). La dinámica de adsorción, desorción, migración (difusión) y reacción química se desarrolla en otra malla que contiene exactamente el mismo número de sitios que la primera, identificados con exactamente las mismas etiquetas. Para referirnos a estas mallas, llamaremos  $L_s$  a la primera y  $L_a$  a la segunda. Cada sitio de la malla  $L_s$  puede adquirir valor 0 ó 1; 0 representa un sitio en configuración hex y 1 significa que el sitio se ha transformado a (1x1). Cada sitio de la malla  $L_a$  puede adquirir cualquiera de los valores 0,1,2 y 3, que representan un sitio vacío, un sitio ocupado por un átomo de oxígeno, un sitio ocupado por una molécula de CO y un sitio que contiene una impureza o sitio inerte, respectivamente. Las partículas adsorbidas en el nodo  $r$  pueden interactuar únicamente con especies adsorbidas en la vecindad de Moore de este nodo, que consiste de los ocho sitios adyacentes (los cuatro primeros vecinos y los cuatro segundos vecinos). La tabla 3.1 incluye los procesos fundamentales que considera nuestra simulación.

En la tabla 3.1, S representa un sitio vacío en la malla. Los primeros cinco procesos son el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. El proceso (6), el mecanismo de Eley-Rideal, en el que una molécula de CO en la fase gaseosa reacciona directamente con un átomo de oxígeno adsorbido sobre la superficie, se incluye para evitar el envenenamiento de la malla con oxígeno, lo cual no se observa experimentalmente. Bajo condiciones experimentales es posible despreciar la difusión de los átomos de oxígeno, por lo cual sólo se considera la difusión de las moléculas de CO.

TABLA 3.1

Proceso	Ecuación química	Constante de Reacción
1. Adsorción de oxígeno	$O_2 + 2 S \rightarrow 2 O_{ads}$	$K_1$ o $K_{adso}$
2. Adsorción de CO	$CO(g) + S \rightarrow CO_{ads}$	$K_2$ o $K_{adSCO}$
3. Desorción de oxígeno	$2 O_{ads} \rightarrow O_2(g) + 2 S$	$K_3$ o $K_{deso}$
4. Desorción de CO	$CO_{ads} \rightarrow CO(g) + S$	$K_4$ o $K_{desCO}$
5. Reacción química	$CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_2(g) + 2S$	$K_5$ o $K_R$
6. Reacción Eley-Rideal	$CO(g) + O_{ads} \rightarrow CO_2(g) + S$	$K_6$ o $K_{ER}$
7. Difusión de $CO_{ads}$		$K_7$ o $K_{mig}$
8. Transición de fase superficial		$K_8$ o $K_{tran}$

En principio las constantes de cada proceso pueden ser diferentes en cada una de las fases. Para diferenciarlas de aquí en adelante usamos  $K_i^I$  para una constante en la fase hex y  $K_i^{II}$  para la correspondiente en la fase (1x1). De esta manera, el modelo tiene 16 constantes de "reacción". Para facilitar la referencia al conjunto de parámetros usados en cada simulación hemos decidido ordenarlas en un vector  $\mathbf{K}^I = (K_1^I, \dots, K_8^I)$  para las constantes en la fase hex y otro vector  $\mathbf{K}^{II} = (K_1^{II}, \dots, K_8^{II})$  que agrupa las constantes en la fase (1x1). Cada una de estas constantes define la probabilidad  $p_i^\alpha = K_i^\alpha / \sum K_i^\alpha$ , ( $\alpha=I,II$ ), de que se intente realizar cada uno de los procesos considerados. Una unidad de tiempo de simulación consiste en  $N = L^2$  (número de sitios en la malla) aplicaciones de la composición de las siguientes operaciones, de manera que cada sitio de la malla sea visitado una vez en promedio.

1. Se elige un nodo  $r$  al azar.

2. Se elige un proceso entre los ocho posibles con probabilidad  $p_i = K_i / \sum K_i$

3. En el caso de que se haya seleccionado un proceso que involucra dos sitios vecinos de la malla, (adsorción/desorción de oxígeno, reacción química ó migración) se selecciona al azar alguno de los sitios vecinos al nodo  $r$  y se verifica si el proceso seleccionado es estéricamente posible. Por ejemplo, para llevar a cabo una adsorción de  $O_2$  se requiere que tanto el nodo  $r$  como el vecino seleccionado se encuentren vacíos y para efectuar una migración se requiere que el nodo  $r$  esté ocupado y el vecino vacío. Un evento de reacción química requiere la presencia en sitios adyacentes de partículas adsorbidas de diferente naturaleza. Si el proceso es posible, se lleva a cabo, se actualizan los valores de las celdas y se regresa al paso 1.

4. Si el proceso de transición de fase resulta seleccionado, entonces se intenta efectuar una reconstrucción de fase en el nodo, obedeciendo al siguiente mecanismo. Sea  $n_{CO}(r)$  el número de moléculas de CO que se encuentran en el nodo  $r$  y en su

vecindad en la malla  $L_a$ ; ( $nCO(\mathbf{r})$  puede valer entre 0 y 9 para la malla y vecindad aquí considerados). Sea  $n(1 \times 1)$  el número de sitios en la vecindad de  $\mathbf{r}$ , incluyendo al nodo  $\mathbf{r}$ , en la malla  $L_s$ , que se encuentran en la fase  $(1 \times 1)$ . Aquí también,  $n(1 \times 1)$  puede valer entre 0 y 9. Distinguiamos 4 posibles mecanismos:

a) Formación de un dominio  $(1 \times 1)$ .

Si todos los nodos de la vecindad en  $L_a$  están ocupados por CO, ( $nCO(\mathbf{r})=9$ ), y todos los nodos de la vecindad en  $L_s$  están en fase hex, ( $n(1 \times 1)=0$ ), entonces el nodo  $\mathbf{r}$  se reconstruye a  $(1 \times 1)$ .

b) Crecimiento del dominio  $(1 \times 1)$ .

Si el nodo  $\mathbf{r}$  en  $L_s$  está en fase hex y  $nCO(\mathbf{r})$  es mayor que  $r_{\max}$  entonces el nodo  $\mathbf{r}$  se reconstruye a  $1 \times 1$  con probabilidad  $F$ , la cual depende del número de vecinos reconstruidos,  $n(1 \times 1)$ . Diferentes distribuciones de probabilidad pueden probarse aquí. Nosotros usamos  $F = n(1 \times 1) / 9$ , es decir la probabilidad de reconstrucción crece linealmente con el número de vecinos ya reconstruidos.  $r_{\max}$  es un parámetro que representa el número mínimo de vecinos ocupados por CO necesario para que ocurra transición de fase. Si el número de CO's adsorbidos en la vecindad es menor que  $r_{\max}$ , no es posible una transición hex  $\rightarrow (1 \times 1)$ .

c) Formación de un dominio hex

Si ninguno de los nodos de la vecindad está ocupado por CO, ( $nCO(\mathbf{r})=0$ ) y todos los nodos de la vecindad en  $L_s$  están en fase  $(1 \times 1)$ , ( $n(1 \times 1)=9$ ), entonces el nodo  $\mathbf{r}$  se transforma a hex.

d) Crecimiento del dominio hex

Si el nodo  $\mathbf{r}$  en  $L_s$  está en fase  $(1 \times 1)$  y  $nCO(\mathbf{r})$  es menor que  $r_{\min}$ , entonces el nodo  $\mathbf{r}$  se transforma a hex con probabilidad  $FF$ , la cual depende del número de vecinos en fase hex. La dependencia de  $FF$  que usamos fue  $FF=1-n(1 \times 1)/9$ , es decir la probabilidad de transformación crece linealmente con el número de vecinos en fase hex.  $r_{\min}$  es un parámetro que representa el número máximo de vecinos ocupados por CO necesario para que ocurra transición de fase. Si el número de CO's adsorbidos en la vecindad es mayor que  $r_{\min}$ , no es posible una transformación  $(1 \times 1) \rightarrow$  hex.

Desconociendo los detalles microscópicos de la transición de fase no hay razón para preferir una forma de  $F$  y  $FF$  sobre otra. Aquí elegimos la más simple.

Este es el esquema básico de la simulación. En ciertos casos se han hecho algunas modificaciones para adecuar el modelo, las cuales serán discutidas en los capítulos donde sean aplicables.

## CAPITULO 4

---

### RESULTADOS I: ADSORCION DISOCIATIVA CON RECONSTRUCCION

En este capítulo estudiamos la adsorción disociativa de un dímero sobre un sustrato que presenta transformación de fase, analizando en particular el efecto de sitios inertes o impurezas sobre la superficie. Es un sistema más sencillo que la oxidación de CO porque no presenta reacción química.

En el caso en que los átomos adsorbidos sean esencialmente inmóviles y la desorción sea despreciable, el sistema no tiene un mecanismo para alcanzar el equilibrio y la distribución final presenta cierto número de sitios vacíos aislados. La colocación irreversible de partículas, una a la vez, sobre sitios elegidos al azar, se denomina adsorción secuencial aleatoria (RSA, en inglés), se presenta en gran cantidad de fenómenos físicos y químicos y ha sido estudiada exhaustivamente [43,50-52]. La dinámica y la estadística de estos sistemas se ha descrito planteando ecuaciones maestras en forma jerárquica a partir de las probabilidades de las subconfiguraciones de sitios vacíos y resolviéndolas por medio de procedimientos de truncado.

Una cantidad muy importante es la fracción del área total o recubrimiento porcentual al tiempo  $t$ ,  $\theta(t)$  ocupada por las partículas adsorbidas. En el caso de la adsorción de  $n$ -meros con  $n \geq 2$ , se alcanza en  $t \rightarrow \infty$  un recubrimiento de saturación  $\theta_j < 1$ . La presencia de impurezas o defectos modifica el valor de  $\theta_j$ .

Un sistema relativamente sencillo de adsorción disociativa de un dímero sobre un sustrato que presenta reconstrucción superficial y que ha recibido considerable atención experimental es la adsorción disociativa de moléculas de hidrógeno sobre superficies de níquel (sistemas Ni(110)-H). En 1971 Tucker reportó una reconstrucción superficial hacia una fase (1x2) inducida por H adsorbido en Ni(110) [44]. Posteriormente otros investigadores determinaron el recubrimiento  $\theta_H$  al cual se observa esta transición de primer orden [45],[46]. Sin embargo la geometría exacta de las fases continuó siendo tema de discusión hasta que recientemente se aplicaron técnicas como la difracción de átomos de Ne, que reveló la posición exacta de los átomos de H y Ni, [47] y la microscopía de barrido y tunelaje [48].

La superficie de Ni a baja temperatura se encuentra en una fase (2x1) y mientras la temperatura sea menor a 120 K permanece esencialmente inalterada. En esta fase los H están colocados en zigzag y los Ni están ubicados en hileras separadas aproximadamente 3.5 Å. Sin embargo, a temperaturas mayores se obtiene una fase reconstruida (1x2) en la que las hileras de Ni se agrupan de dos en dos a una distancia de aproximadamente 2.92 Å, si el recubrimiento  $\theta_H$  es mayor a 1 L. Ver Figura 4.1. A una temperatura de 200 K, no importa cual de las dos fases anteriores se tenga, se observa una transición

irreversible hacia una fase entreverada o mixta. Cuando la fase presente es la (1x2) la descomposición es extremadamente rápida. Esta transición es irreversible; si se enfría el sistema la fase entreverada no desaparece. Para volver a obtener las fases ordenadas de baja temperatura es necesario desorber térmicamente todo el hidrógeno y después exponer la superficie a hidrógeno a 120 K. A temperaturas elevadas solo esta fase entreverada es estable y la desorción total del hidrógeno ocurre a  $T > 400$  K.

Desde el punto de vista teórico se han propuesto diversos modelos de adsorción y disociación. Los más complicados involucran cálculos *ab initio* de grupos formados por el adsorbato y cierto número de átomos metálicos [53]. A pesar del rigor de estas técnicas, que implican la solución de la ecuación de Schrödinger a partir de primeros principios, la correspondencia con los resultados experimentales (se han calculado efectos térmicos y energías de activación) es más bien limitada, se han tratado relativamente pocos sistemas y los tiempos de cálculo imponen límites aún para moléculas relativamente pequeñas. En este sentido resulta entonces muy importante el estudio del efecto del adsorbato tratado como un gas de malla usando un Hamiltoniano modelo. Existe considerable interés en tratamientos empíricos o fenomenológicos [55].

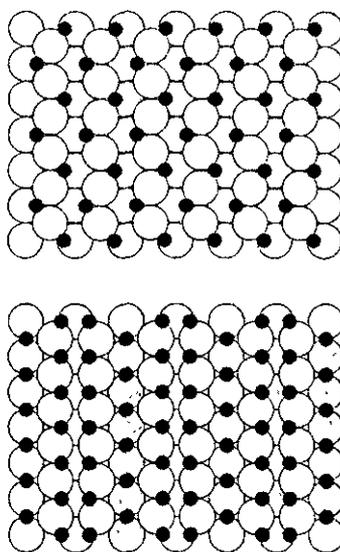


Fig. 4.1. Vista superior de la estructura (2x1)-H, (arriba) y de la reconstrucción (1x2)-H (abajo). Los círculos grandes corresponden a átomos de Ni y los pequeños a átomos de hidrógeno. Tomado de la referencia [47]

En este capítulo usamos una versión simplificada del modelo de oxidación de CO, aplicado a la descripción de transiciones bidimensionales de fase del tipo de las observadas en el sistema Ni(110)-H y estudiamos el efecto de los diversos parámetros incluidos, así como de la presencia de fuerzas de interacción laterales.

#### 4.1 El esquema de simulación

Se sigue exactamente la misma metodología descrita en el capítulo 3, con las siguientes adaptaciones.

En el caso del sistema Ni(110)-H solo está involucrada la adsorción de una especie y no existe reacción química. En consecuencia solo se consideraron los siguientes cuatro procesos:

<u>Proceso</u>	<u>Ecuación química</u>	<u>Constante de "reacción"</u>
Adsorción de H <sub>2</sub>	$H_2 + 2 S \rightarrow 2 H_{ads}$	$K_{ads}$
Desorción de H <sub>2</sub>	$2 H_{ads} \rightarrow H_2 + 2 S$	$K_{des}$
Difusión superficial		$K_{mig}$
Transformación de fase		$K_{uan}$

en donde 2 S representa dos sitios vacíos vecinos en la superficie de adsorción. Como antes, cada una de estas constantes define la probabilidad  $p_i = K_i / \sum K_i$ , de que se intente realizar cada uno de los cuatro procesos considerados.

El algoritmo para la transformación de fase descrito en la sección anterior es enteramente aplicable a este caso con la pequeña modificación de que en este caso la transición superficial es impulsada por el recubrimiento de H. En el contexto del sistema Ni(110)-H, la adsorción de hidrógeno impulsa una transición de fase 2x1 hacia 1x2.

Se sabe que las interacciones entre las partículas adsorbidas pueden tener pronunciados efectos estructurales. Estas interacciones pueden ser repulsivas, como en el caso de los sistemas CO-metal, o atractivas, como se observa en los sistemas en los que hay coadsorción de una especie donadora de electrones y otra receptora. Un ejemplo de este último caso es la coadsorción de CO y K sobre la superficie de Cu(110). El CO se desorbe completamente de la superficie de Cu a temperaturas menores a 200K, mientras que en presencia de K adsorbido, la desorción ocurre a 480K y 550K. Se ha medido un aumento en el calor de adsorción de 11 Kcal/mol a más de 26 Kcal/mol, [49].

Se han considerado fuerzas atractivas adsorbato-adsorbato en este modelo a través de las siguientes consideraciones durante el proceso de desorción. Se define un nuevo parámetro,  $r_{maxdes}$ , que representa el número máximo de vecinos ocupados en la malla  $L_s$  para el cual es posible la desorción. Antes de proceder a llevar a cabo la desorción, de ser estéricamente posible, se pregunta si el número de vecinos ocupados en la vecindad es mayor que  $r_{maxdes}$ . De ser así, no se efectúa el proceso. Pero si  $nH(\mathbf{r}) < r_{maxdes}$ , entonces las partículas se desorben con probabilidad  $F_{des} = \text{Exp}(-\alpha * nH(\mathbf{r}))$ , con  $\alpha$  un parámetro positivo encargado de medir la magnitud de las fuerzas atractivas. Físicamente este mecanismo equivale a un aumento de la barrera de la energía de activación para el proceso de desorción conforme aumenta el recubrimiento superficial.

La inclusión de estos parámetros resultó suficiente para reproducir con el modelo el fenómeno de histéresis o biestabilidad.

#### 4.2 Superficie limpia, partículas inmóviles.

Consideramos primero el caso más simple en el que no hay migración ni desorción, ( $K_{des}=K_{mig}=0$ ): los dímeros se adsorben sobre una superficie en la que la totalidad de los sitios se encuentran disponibles (superficie limpia, ausencia de impurezas) y permanecen inmóviles en el sitio donde caen. La figura 4.2 muestra la reconstrucción hacia la fase (1x2) como función del tiempo a partir de una malla que se encuentra totalmente en fase (2x1) al tiempo inicial. La transición es aguda: se requieren aproximadamente 20 unidades de tiempo de simulación para una conversión total. La figura 4.2(b) muestra la transición con respecto al recubrimiento de H.

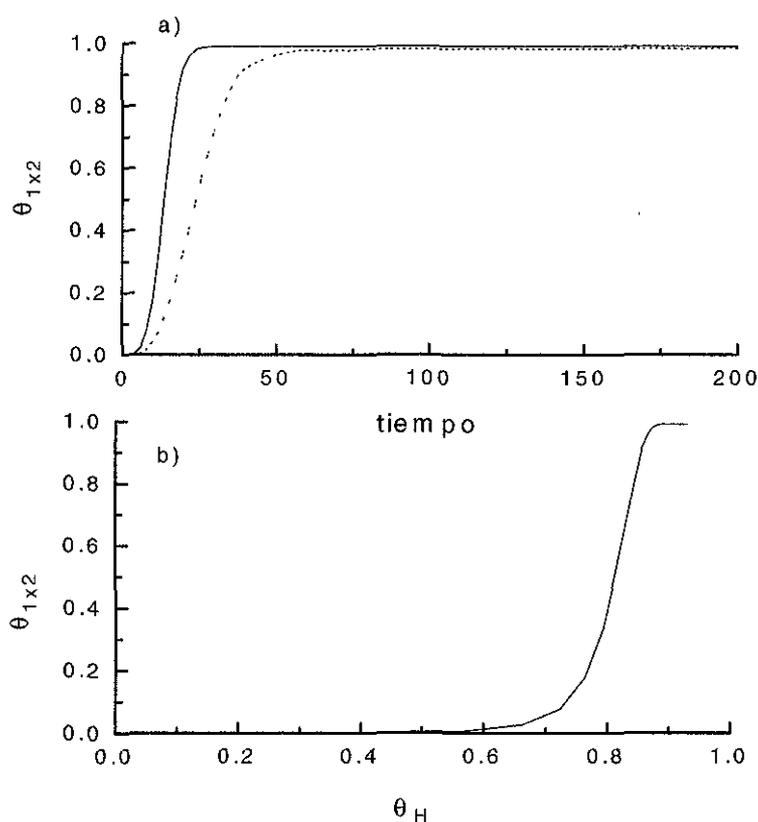


Figura 4.2. a) Fracción de superficie transformada a la fase (1x2) como función del tiempo: la línea continua es el caso en ausencia de desorción y difusión y la línea quebrada es con  $K_{mig}=0.2$  y  $K_{des}=0.5$ . b)  $\theta_{1x2}$  vs  $\theta_H$  en ausencia de difusión y migración.  $r_{max}=r_{min}=4$ ,  $K_{ads}/K_{uans}=1/5$

Debido a que la adsorción requiere de la presencia de dos sitios vecinos vacíos, no se alcanza un recubrimiento total de hidrógeno; sobreviven sitios vacíos aislados en los cuales no puede efectuarse adsorción. En ausencia de migración o desorción no existe ningún mecanismo para “habilitar” estos sitios y  $\theta_H$  alcanza un valor límite de alrededor

de 0.931. Este resultado corresponde al resultado clásico de adsorción irreversible de dímeros en una malla.

Podemos comparar este resultado con los métodos aproximados desarrollados en la referencia [44]. Las cantidades de interés son las probabilidades  $P[\sigma]$  de subconfiguraciones de sitios  $\sigma$  especificados ya sea ocupados 1 o vacíos 0. Limitamos nuestra atención a mallas inicialmente vacías para las cuales la evolución en el tiempo preserva la invariancia de  $P[\sigma]$  ante traslaciones y rotaciones. Entonces se considera de manera natural a las  $P[\sigma]$  como funciones del recubrimiento,  $\theta = p[1] = 1 - P[0]$ .

Sea  $\{m\}$  algún subconjunto de  $m$  sitios y  $P[\{m\}]$  la probabilidad de que estos estén vacíos. Sea  $n_{\{m\}}$  el número de maneras en las que la molécula puede adsorberse completamente dentro de  $\{m\}$  y  $n_{\{k\},\{m\}} = n_{\{k\}+\{m\}} - n_{\{m\}}$ . De esta manera, para la adsorción de dímeros,  $n_{\{m\}}$  es el número de pares adyacentes en  $\{m\}$ , y

$$\frac{d}{dt} P[\{m\}] = -n_{\{m\}} P[\{m\}] - \sum_{j \notin \{m\}} n_{j,\{m\}} P[j + \{m\}] \quad 4.1$$

donde  $n_{j,\{m\}} = n_{j+\{m\}} - n_{\{m\}}$  es el número de sitios en  $\{m\}$  adyacentes a  $j$ . El primer término corresponde a la destrucción de la configuración vacía  $\{m\}$  por dímeros adsorbidos enteramente dentro de ella y el segundo a dímeros que se adsorben sobre un sitio dentro de ella y otro fuera. La invariancia traslacional de  $P[\{m\}]$  permite expresar la probabilidad de un sitio vacío, de un par de primeros vecinos vacíos, ..., por  $P[0]$ ,  $P[00]$ , ..., respectivamente. Para la adsorción de dímeros en una malla cuadrada en 2D con primeros y segundos vecinos (vecindad de Moore) las ecuaciones 4.1 quedan (explotando todas las simetrías de la malla para simplificar):

$$\frac{d}{dt} P[0] = -4P[00] - 4P \begin{bmatrix} 0 & \\ & 0 \end{bmatrix}$$

$$\frac{d}{dt} P[00] = -P[00] - 2P[000] - 4P \begin{bmatrix} & & 0 \\ 0 & 0 & \end{bmatrix} - 8P \begin{bmatrix} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\frac{d}{dt} P[000] = -2P[000] - 2P[0000] - 6P \begin{bmatrix} & 0 & \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - 8P \begin{bmatrix} & & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - 4P \begin{bmatrix} & & & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \end{bmatrix}$$

etcétera.

El procedimiento de truncado discutido en la referencia [44] usa las probabilidades condicionales  $Q[\{n\},\{m\}] = P[\{n\}+\{m\}]/P[\{m\}]$ , de que  $n$  sitios condicionados  $\{n\}$  estén vacíos dado que  $m$  sitios condicionantes  $\{m\}$  lo están. Si denotamos los sitios

vacíos condicionados por 0 y los condicionantes por  $\phi$  de manera que  $Q[0]=P[0]$ ,  $Q[0\phi]=P[00]/P[0]$ ,..., entonces se obtiene la siguiente jerarquía para Q:

$$\frac{d}{dt} \ln Q[0] = -8Q[0\phi]$$

$$\frac{d}{dt} \ln Q[0\phi] = -1 - 2Q[0\phi\phi] - 12Q \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \phi & \phi \end{bmatrix} + 8Q[0\phi] \quad 4.2$$

etcétera..., donde además hemos usado la simplificación:

$$P \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = p[00] \quad \text{y} \quad P \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = P \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

En la aproximación de primera capa [44]:

$$Q[00\phi], Q \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \phi & \phi \end{bmatrix} \rightarrow Q[0\phi]$$

De esta manera la jerarquía 4.2 se cierra en las primeras dos ecuaciones y usando la condición inicial  $Q[0]=1$ ,  $Q[0\phi]=1$ , se pueden integrar para obtener:

$$P[0]=Q[0]=7^{-4/3}$$

de donde el recubrimiento de saturación es:

$$\theta_1 = 1 - 7^{-4/3} \approx 0.925$$

que está cerca del valor  $\theta_1 \approx 0.931$  obtenido con la simulación.

Existen otros procedimientos de truncado más complicados pero el número de ecuaciones para cerrar el conjunto se incrementa notablemente. Por ejemplo, para una malla cuadrada con primeros vecinos, un truncado a tercera capa conduce a 114 ecuaciones.

La fracción de la superficie transformada a la fase (1x2) depende de los parámetros  $r_{\max}$  y  $r_{\min}$  pero estos tienen poco efecto sobre el carácter de la transición. En general, valores bajos de  $r_{\max}$  favorecen el crecimiento de la fase reconstruida, incrementando  $\theta_{1x2}$ , mientras que por otro lado, valores grandes de  $r_{\min}$  favorecen la transición inversa (1x2)  $\rightarrow$  (2x1), disminuyendo  $\theta_{1x2}$ . La figura 4.3 muestra el efecto de estos parámetros. Llamamos la atención sobre dos características de este diagrama. Por un lado, es necesario que  $r_{\min}$  sea muy grande (valor de 9 o 10) para que tenga efecto significativo. Por otro lado, para valores de  $r_{\min}$  menores que 10, el porcentaje de superficie reconstruida solo comienza a ser menor que 1 cuando  $r_{\max}$  es mayor que 6. Esto se puede

entender en función de la distribución de probabilidades de vecindades con  $n$  sitios ocupados: en ausencia de desorción, el número de vecindades con 6 o menos sitios ocupados es prácticamente cero cuando el sistema ha alcanzado la saturación. La figura 4.4 muestra la probabilidad de encontrar una vecindad con  $n$  sitios ocupados en la malla saturada. Estas consideraciones inducen a pensar que la forma de este diagrama es producida por la naturaleza disociativa de la adsorción del hidrógeno; si la especie que promueve la reconstrucción es un monómero entonces se obtiene recubrimiento total  $\theta = 1$ , todas las vecindades tienen 9 vecinos ocupados y consecuentemente  $r_{\max}$  y  $r_{\min}$  tienen efectos mucho menos pronunciados.

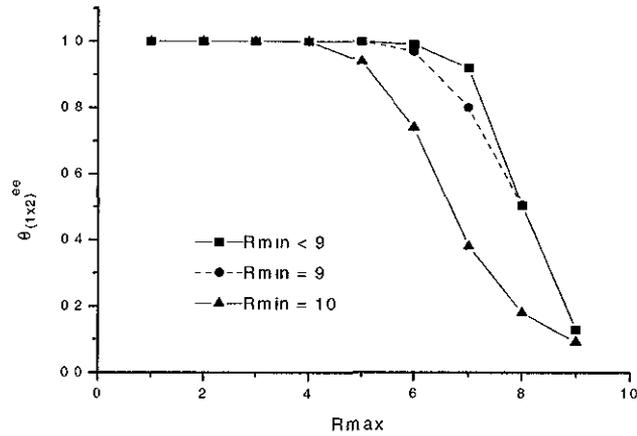


Figura 4.3 Efecto de los parámetros  $r_{\max}$  y  $r_{\min}$  sobre la fracción de superficie transformada a la fase  $\theta_{1x2}$

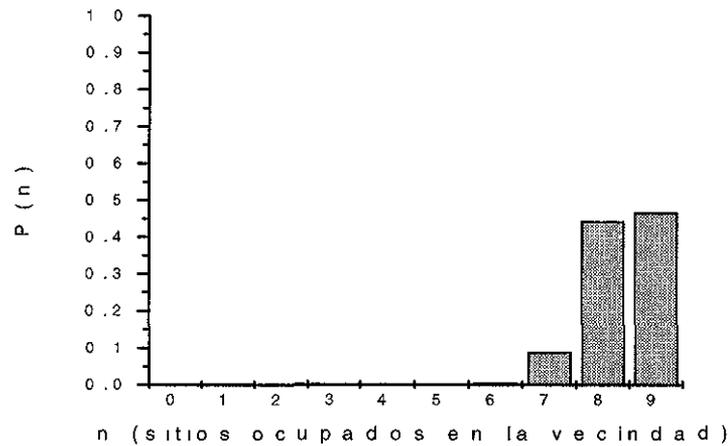


Figura 4.4. Distribución de probabilidad de vecindades con  $n$  sitios ocupados a saturación.

### 4.3 Superficie limpia, efecto de la difusión superficial y la desorción.

Los procesos de adsorción y/o migración permiten al sistema alcanzar un estado de equilibrio. La difusión superficial, controlada en nuestro modelo por la constante  $K_{mg}$  permite además alcanzar un mayor recubrimiento de equilibrio porque los sitios aislados vacíos pueden ser ahora ocupados por moléculas provenientes de un sitio vecino. La desorción por su parte, proporciona un mecanismo para controlar  $(\theta_H)_{eq}$  por medio de diferentes valores del cociente  $K_{ads}/K_{des}$ . Ver de nuevo la figura 4.2 a).

La figura 4.5 muestra la reconstrucción de la superficie como función de  $(\theta_H)_{eq}$ . Cada punto corresponde a diferentes estados estacionarios alcanzados variando la constante de desorción,  $K_{des}$ . Para valores bajos de  $K_{des}$ , (altos  $(\theta_H)_{eq}$ ), la reconstrucción es completa. En esta figura también se ilustra el efecto del parámetro  $r_{max}$ . Como puede observarse el efecto neto de disminuir  $r_{max}$  es desplazar la transición hacia recubrimientos menores.

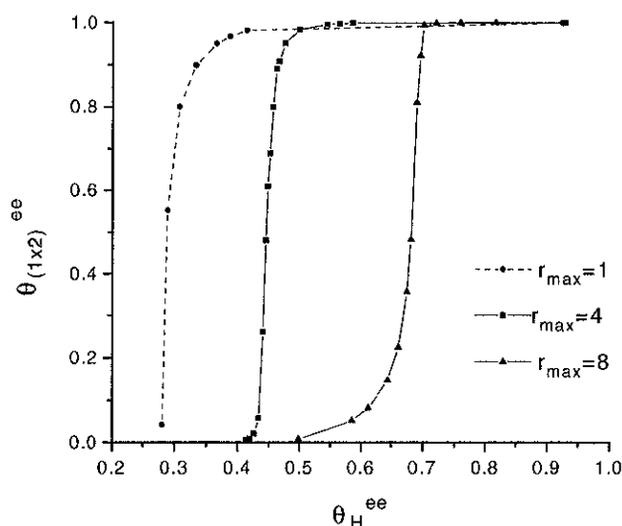


Figura 4.5. Efecto de  $r_{max}$  sobre la transición global de fase. Aquí  $r_{min}=4, K_{mg}=0.2$

### 4.4 Efecto de las impurezas.

Consideramos ahora el efecto de las impurezas. Aquí consideramos a las impurezas simplemente como una distribución de sitios inertes inmóviles, independiente del tiempo, donde no se pueden llevar a cabo procesos de adsorción/desorción y difusión. El modelo también puede representar una aleación donde están presentes átomos activos e inertes mezclados al azar.

La figura 4.6 muestra el recubrimiento de saturación de los átomos adsorbidos como función de la densidad de impurezas o sitios inertes para un valor de  $K_{ads}/K_{tran}=1$ , en ausencia de desorción y difusión. Se observa que la tendencia se puede aproximar por una línea recta hasta que la densidad de impurezas  $\theta_d$  es

aproximadamente 0.8. El ajuste por mínimos cuadrados proporciona una pendiente  $m = -0.988 \pm 0.004$ . Los puntos se desvían del comportamiento lineal a altos valores de  $\theta_d$  debido al efecto del aislamiento estadístico de los sitios activos. Entonces, en el intervalo  $0 \leq \theta_d \leq 0.8$  la siguiente expresión es una buena aproximación:

$$\theta_{\text{sat}} = \theta^0 - \theta_d$$

donde  $\theta^0$ , es el recubrimiento de saturación de una muestra limpia.

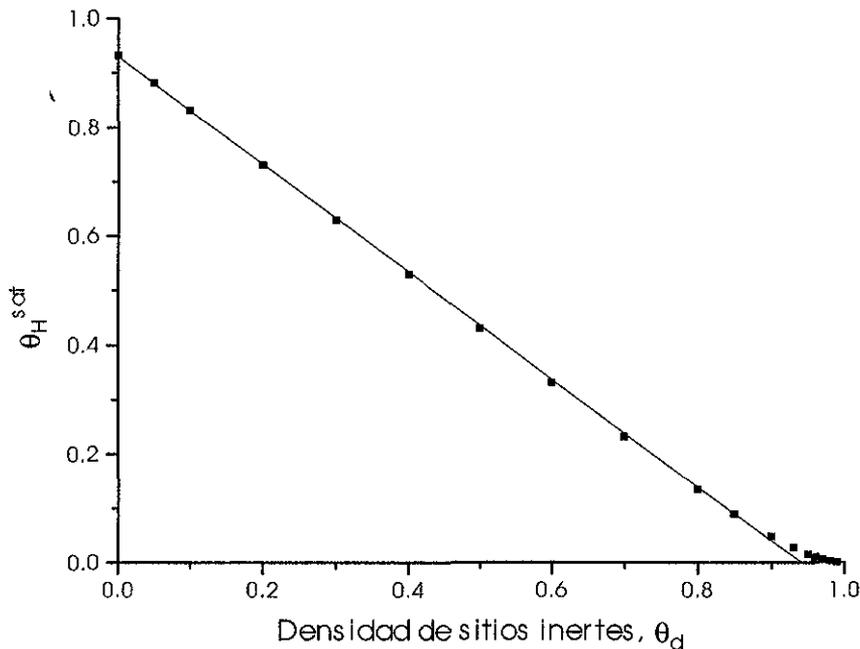


Figura 4.6. Recubrimiento de saturación como función de la densidad de sitios inertes,  $\theta_d$ . Los símbolos son valores de la simulación y la línea continua es un ajuste por mínimos cuadrados.

La teoría usada para calcular  $\theta$ , puede extenderse para obtener una aproximación de la fracción de sitios vacíos activos a saturación  $P_o^s = 1 - \theta_d - \theta_{\text{sat}}$ . Los detalles se pueden encontrar en la referencia [51]. Para la malla aquí considerada, con una distribución al azar de sitios inertes y usando el truncado de primera capa, se obtiene:

$$P_o^s = (1 - \theta_d) \left( \frac{1}{7 - 6\theta_d} \right)^{4/3}$$

Obsérvese que si  $\theta_d=0$  esta expresión se reduce a  $P_o^s = 7^{-4/3}$ , como antes. En la figura 4.7 se muestra esta estimación de  $P_o^s$  como función de la densidad de sitios inertes y se compara con los resultados de nuestra simulación. En ambos casos, simulación y teoría,  $P_o^s$  aumenta ligeramente mientras  $\theta_d$  se aleja de cero, alcanza un máximo en  $\theta_d=1/2$  y comienza a disminuir bruscamente a densidades altas de sitios inertes. La simulación y la teoría concuerdan casi exactamente para  $\theta_d \geq 0.9$ . Nótese que  $P_o^s$  de la simulación permanece casi constante durante buena parte del intervalo.

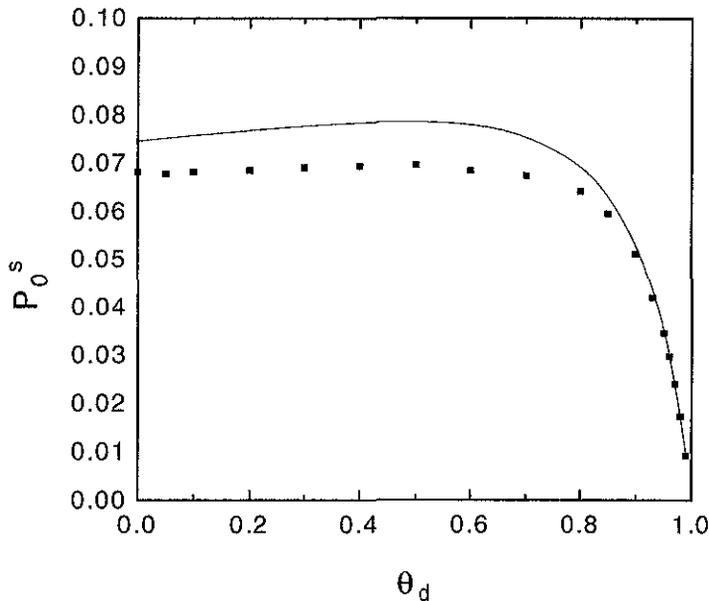


Figura 4.7. Fracción de sitios vacíos activos como función de la densidad de sitios inertes,  $\theta_d$ . La línea continua es la aproximación de primera capa y los cuadros son resultados de la simulación.

Finalmente, la presencia de sitios inertes modifica la reconstrucción superficial al interferir con los mecanismos de nucleación y crecimiento: se alcanza una densidad de impurezas que inhibe la transición de fase, porque no existen vecindades con la concentración local de H necesaria para impulsar el mecanismo. La figura 4.8 muestra la fracción de sitios transformados en (1x2) a saturación,  $(\theta_{1x2})_{sat}$ , para dos juegos de valores de  $r_{max}$ ,  $r_{min}$ . Nuevamente se observa que un valor bajo de  $r_{max}$  favorece el crecimiento de la fase reconstruida. Por ejemplo, se observa en (b) que para una densidad de impurezas de 10% la transformación es todavía casi completa, mientras que en (a) la fracción de sitios transformados es  $\approx 0.82$ .

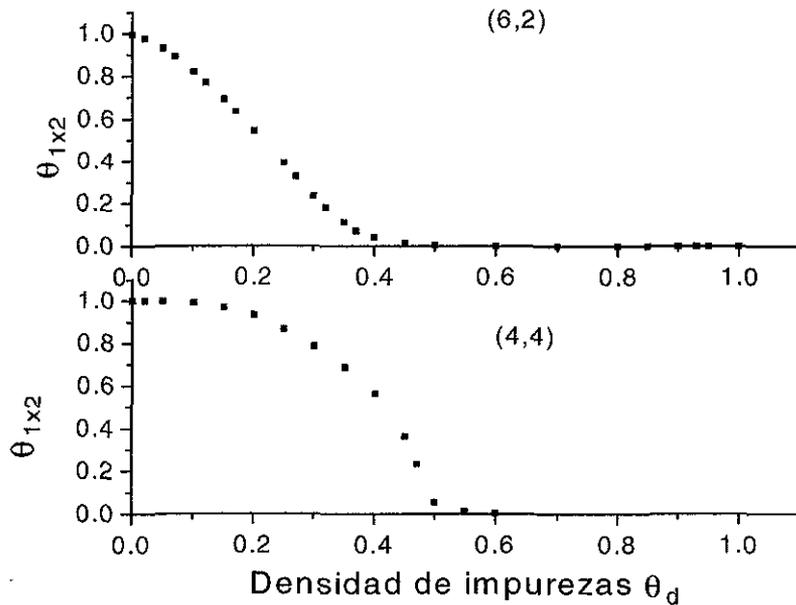


Figura 4.8 Fracción de superficie transformada a fase 1x2 en saturación como función de la densidad de impurezas. Arriba:  $r_{\min}, r_{\max}=(6,2)$ , abajo:  $r_{\min}, r_{\max}=(4,2)$ ,

#### 4.5 Isotermas de adsorción y multiestabilidad

La figura 4.9, obtenida graficando  $(\theta_H)_{eq}$  para diferentes valores de la constante de desorción,  $K_{des}$ , manteniendo fijo el valor de la adsorción,  $K_{ads}$ , reproduce la forma típica de las isotermas de adsorción de formación de una monocapa tipo Langmuir, gráfica a). Bajo estas condiciones el eje horizontal puede interpretarse como la presión parcial de hidrógeno en los experimentos reales.

La figura 4.9 también muestra lo que ocurre cuando se incluyen fuerzas atractivas entre las especies adsorbidas. Para un valor de  $\alpha=1$  se empieza a notar un cambio en la forma de la isoterma de adsorción. Para  $\alpha=2$  se ha desarrollado completamente una isoterma que presenta multiestabilidad o histéresis. La rama de bajo recubrimiento se alcanza partiendo de una malla inicialmente limpia, mientras que la rama de alto recubrimiento se alcanza partiendo de una  $\theta_H$  inicial de 0.9. La multiestabilidad se observa para  $(\theta_H)_{eq}$  entre 0.003 y 0.005, donde el estado final depende de la configuración inicial. Para otros valores de  $(\theta_H)_{eq}$  el estado final alcanzado es independiente de la configuración inicial. Por ejemplo, para  $K_{des}=0.002$ , una configuración inicial con  $\theta_H=0.9$  rápidamente evoluciona a un estado estacionario fluctuando alrededor de  $(\theta_H)_{eq}$  del orden de  $10^{-2}$ .

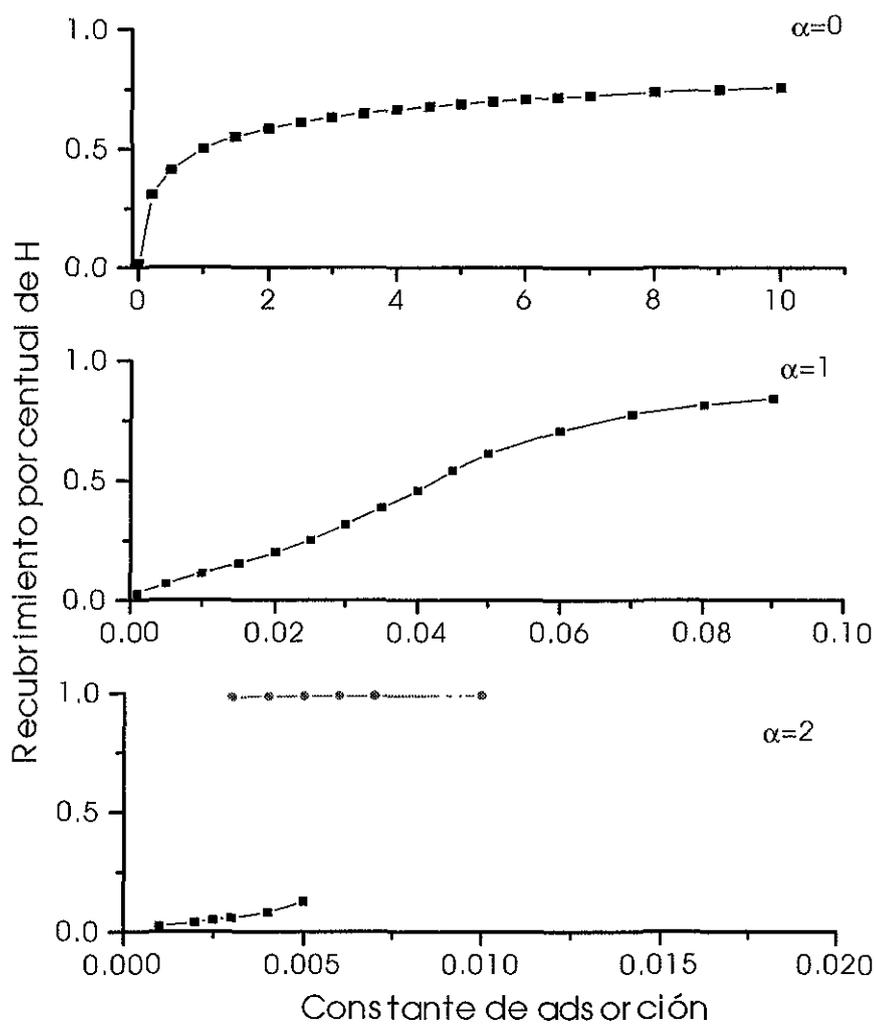


Figura 4.9. Desarrollo de multiestabilidad debido a las atracciones laterales a partir de una isoterma de adsorción tipo Langmuir.

## RESULTADOS II: DIAGRAMAS DE FASES Y BIFURCACION EN EL SISTEMA CO + O<sub>2</sub>/Pt(100).

### 5.1 Diagrama de fases.

Para entender mejor el efecto de los diferentes parámetros consideramos primero el conjunto de constantes  $\mathbf{K}^I = (1, x, 0, 0, 1, 0, 0, 1)$  y  $\mathbf{K}^I = \mathbf{K}^{II}$ , es decir, solamente están presentes los procesos de adsorción de oxígeno, reacción química, transición de fase, cuyas constantes se mantienen con valor 1, y la adsorción de CO, cuya constante se usa como el parámetro de control. En esta primera parte no se considera la desorción ni la difusión superficial de ninguna de las especies, ni tampoco el mecanismo de Eley-Rideal. Los valores de las constantes son los mismos independientemente de la fase en la que se encuentre el sustrato. Se grafican los recubrimientos porcentuales de oxígeno y CO, así como de la fase (1x1), cuando el sistema alcanza el estado estacionario. Los resultados se presentan en la figura 5.1.

Este primer caso corresponde a una reacción química fuertemente idealizada de manera que sólo retiene los pasos del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood más las reglas de transición de fase superficial. La composición de la fase gaseosa no cambia por la reacción. Esto puede significar que el volumen de la fase gas se considera muy grande o que se mantiene un flujo de alimentación de reactivos. Este modelo es intrínsecamente irreversible porque las partículas se adhieren al sitio donde caen y permanecen inmóviles hasta ser eliminadas por una reacción. Se supone, entonces, que la velocidad de adsorción es mucho mayor que la de difusión.

A valores bajos de  $K_{adsco}$  (adsorción de CO), el sistema evoluciona hacia un estado inerte en el que la malla se encuentra saturada con  $O_{ads}$ . En  $K_{adsco} \approx 0.37$  ocurre una transición continua hacia un estado reactivo, caracterizado por una continua producción de moléculas de  $CO_2$ . Esta ventana de reactividad termina abruptamente en  $K_{adsco} \approx 0.57$  con una transición cinética, fuera del equilibrio, hacia un estado envenenado con CO puro. Consecuentemente, la reacción sólo puede llevarse a cabo dentro de la ventana  $0.37 \leq K_{adsco} \leq 0.57$ . Respecto a la estructura superficial se observa que a baja  $K_{adsco}$  la malla se encuentra en su totalidad en fase hex y que el súbito incremento en la concentración superficial de CO induce la transformación hacia la fase (1x1). Con estos parámetros la malla se encuentra completamente en alguna de las dos fases al estado estacionario dependiendo del valor de  $K_{adsco}$ .

Cualitativamente este diagrama de fases es idéntico al obtenido por Ziff et al.[11], que fue la primera simulación en reproducir la transición discontinua observada experimentalmente. Sin embargo el modelo de Ziff contenía algunas características que

no correspondían con las observaciones experimentales, principalmente, el envenenamiento por oxígeno a valores bajos de  $K_{\text{adsco}}$ .

Aunque no existe una correspondencia física perfectamente definida para las constantes que entran en juego en una simulación del tipo de la que estamos realizando, si es posible establecer relaciones fenomenológicas entre éstas y las variables usualmente manejadas en los experimentos. De esta manera, existe una relación entre  $K_{\text{adsco}}$  y la presión parcial de oxígeno,  $P_{\text{O}_2}$  así como entre  $K_{\text{adsco}}$  y la presión parcial de CO,  $P_{\text{CO}}$ . El conjunto de constantes aquí considerado simula un experimento en el que se monitorean los recubrimientos porcentuales a diferentes presiones parciales de CO. Tales experimentos se han llevado a cabo y los diagramas de fases obtenidos son cualitativamente similares al resultado de nuestra simulación.

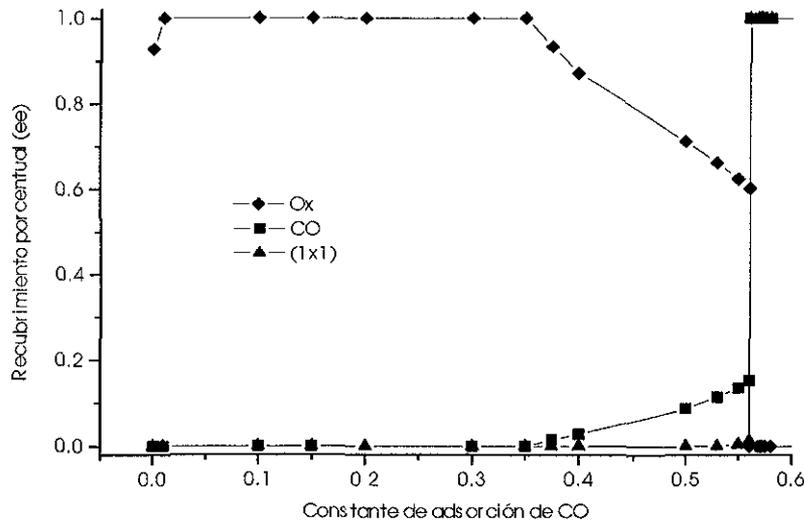


Fig 5.1 Diagrama de fases en el modelo de oxidación de CO. La ventana de reactividad está definida para  $0.37 \leq K_{\text{adsco}} \leq 0.57$ . Con valores bajos (altos) de esta constante la malla se satura con oxígeno (CO).  $\mathbf{K}^I = (1, x, 0, 0, 1, 0, 0, 1)$  y  $\mathbf{K}^I = \mathbf{K}^{II}$ .

Finalmente, merece ser mencionado el interesante fenómeno que se observa en la concentración superficial de oxígeno cuando  $K_{\text{adsco}} = 0$ . Cuando no existe adsorción de CO, tampoco ocurre reacción química y por lo tanto no existe ningún mecanismo para eliminar los átomos de oxígeno adsorbidos que terminan por saturar la superficie. Sin embargo el recubrimiento de saturación es menor al 100% debido a la presencia de

sitios vacíos aislados. En este límite el sistema corresponde al problema clásico de una adsorción aleatoria secuencial de dímeros en una malla regular. El estado final está saturado con dímeros y espacios vacíos aislados, inhabilitados para la adsorción disociativa de  $O_2$ , que requiere de dos sitios vacíos vecinos para llevarse a cabo. La concentración de saturación que arroja la presente simulación es  $\theta_{ox} \approx 0.931$ , para la malla y vecindad consideradas. Para el caso bidimensional no es posible obtener una respuesta exacta para la concentración de saturación pero existen aproximaciones a diferentes niveles, como se discute en el capítulo 4 en relación con la adsorción disociativa de hidrógeno sobre níquel.

Cuando  $K_{adSCO}$  es diferente de cero y pequeño, no existen sobre la malla sitios vacíos que permanezcan aislados indefinidamente; en ellos se puede adsorber un CO y reaccionar con un oxígeno vecino dejando dos sitios vacíos vecinos sobre los que puede proceder la adsorción disociativa. En consecuencia la concentración de saturación se aproxima rápidamente a  $\theta_{ox} = 1.0$ .

## 5.2 Mecanismo de Eley-Rideal.

En el sistema real no ocurre la transición de segundo orden que se observa en el diagrama de fases de la figura 5.1; se verifica la reacción química en cuanto  $P_{CO}$  es diferente de cero, como se puede apreciar en el diagrama experimental de la figura 2.1. Esto se explica porque el oxígeno se adsorbe sobre la superficie del platino en una estructura abierta que aún a saturación permite la adsorción de monóxido de carbono. Para eliminar este defecto del modelo se ha propuesto incluir el mecanismo de Eley-Rideal (proceso 6 en la presente simulación), a través del cual una molécula de monóxido en estado gaseoso colisiona con un átomo de oxígeno adsorbido sobre la superficie, dando como resultado una molécula de dióxido de carbono gaseoso. Claramente la velocidad del proceso 6 depende de la frecuencia de colisión de las moléculas de CO contra la superficie, la cual a su vez es una función  $P_{CO}$ . El diagrama de la figura 5.2 fue construido manteniendo  $K_{ER} = K_{adSCO}$  para todo el intervalo considerado. El vector de constantes que define la situación es pues,  $\mathbf{K}^I = (1, x, 0, 0, 1, x, 0, 1)$ , nuevamente con  $\mathbf{K}^I = \mathbf{K}^{II}$ . En mejor concordancia con los experimentos, la transición de segundo orden ha desaparecido, o tal vez mejor dicho se ha desplazado hasta  $K_{adSCO} = 0.0$ , aumentando considerablemente el ancho de la ventana de reactividad. El proceso de Eley-Rideal proporciona un mecanismo adicional para retirar oxígenos de la malla, aparte de la reacción química superficial. Además, disminuye el número de oxígenos sin disminuir el número de CO's adsorbidos y consecuentemente, facilita el envenenamiento del catalizador por CO, lo cual se manifiesta por un desplazamiento hacia la izquierda de la transición discontinua.

Algunos autores han conseguido la eliminación de la transición continua sin recurrir a este mecanismo de reacción, usando un modelo que involucra interacciones locales muy específicas entre las especies adsorbidas.

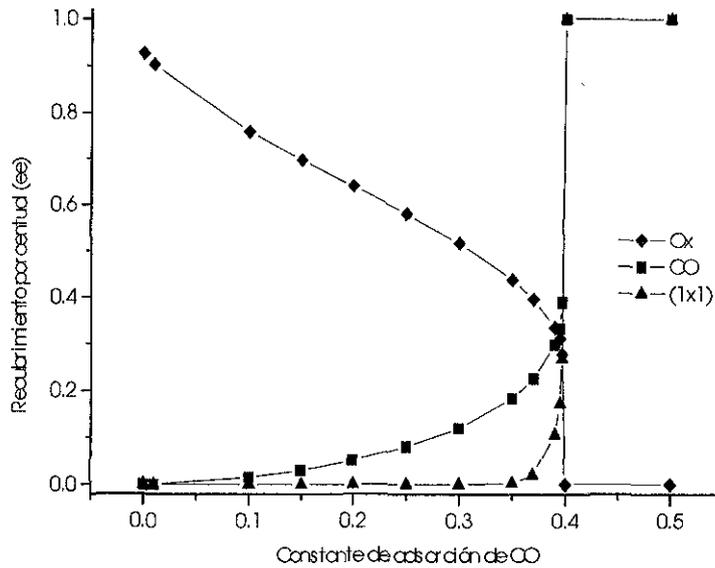


Fig. 5.2. Efecto del mecanismo de Eley-Rideal en el diagrama de fases del modelo de oxidación de CO. La transición continua se desplaza hasta  $K_{\text{adsco}} = 0$ . La transición discontinua ocurre ahora en  $K_{\text{adsco}} \approx 0.4$ .

### 5.3 Efecto de la desorción de CO.

Las figura 5.3 muestra lo que le sucede al diagrama de fases cuando se incluye una probabilidad de desorción de CO diferente de cero. Se exhibe por separado el efecto de la desorción de CO sobre los recubrimientos porcentuales de oxígeno, CO y la transformación de fase. Para este conjunto de gráficas  $\mathbf{K}^I = (1, x, 0, K_{\text{desco}}, 1, 0, 0, 1)$ ,  $\mathbf{K}^I = \mathbf{K}^{II}$ , con valores de  $K_{\text{desco}} = 0.25$  y  $1.0$ . El efecto más evidente es que se suaviza (se destruye) la transición discontinua; en lugar de esto ahora se presenta un acercamiento gradual al estado envenenado por CO puro. Este resultado está completamente de acuerdo con simulaciones realizadas anteriormente por otros investigadores [15], usando diferentes procedimientos para incluir la desorción. El diagrama se parece un poco más al experimental, reflejando el hecho de que en el sistema real existe algún grado de desorción de CO. En efecto, la curva con valor de constante de desorción de CO,  $K_{\text{desco}} = 0.25$  de la figura 5.3 b), es ahora cualitativamente muy similar a la curva experimental de recubrimiento de CO de la figura 2.1.

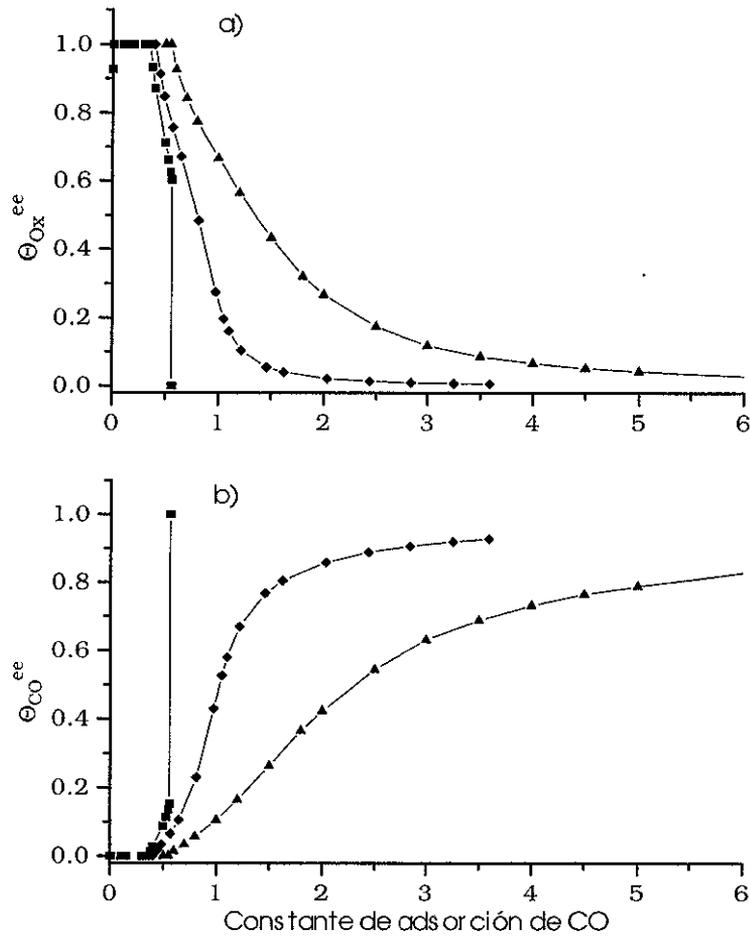


Fig. 5.3. Variación de los recubrimientos porcentuales de oxígeno (a) y CO (b) con respecto a  $K_{adsco}$  para tres valores diferentes de desorción de CO,  $K_{desco}=0$  (cuadros),  $K_{desco}=0.25$  (diamantes) y  $K_{desco}=1.0$  (triángulos).

El efecto observado de la desorción se entiende de la siguiente manera. En ausencia de desorción, el tamaño promedio de los cúmulos de CO es una función creciente de  $P_{CO}$ . La reacción solo se puede llevar a cabo en las fronteras de las “islas”, cuyos interiores son estables. Conforme se llena la superficie de CO, la probabilidad de adsorción de oxígeno disminuye fuertemente debido a que requiere dos sitios vacíos vecinos para llevarse a efecto. Cuando los cúmulos adquieren un tamaño crítico, el sistema comienza a envenenarse rápidamente con CO. Sin embargo, cuando existe desorción, se entorpece el crecimiento de los cúmulos de CO porque el interior de los mismos ya no es estable. La desorción puede crear pares de sitios vacíos en los que se adsorbe oxígeno destruyendo al cúmulo. La probabilidad de adsorción del oxígeno no disminuye

entonces tan fuertemente, lo que resulta en una transición menos abrupta hacia el estado inerte.

Los análisis de las estructuras espaciales llevados a cabo por algunos investigadores, demuestran que la desorción tiende a llevar la distribución de CO sobre la superficie hacia un arreglo más aleatorio. Debido a este proceso es posible mantener mayores recubrimientos de CO antes de llegar al envenenamiento del catalizador.

#### 5.4 Efecto de la difusión superficial de CO.

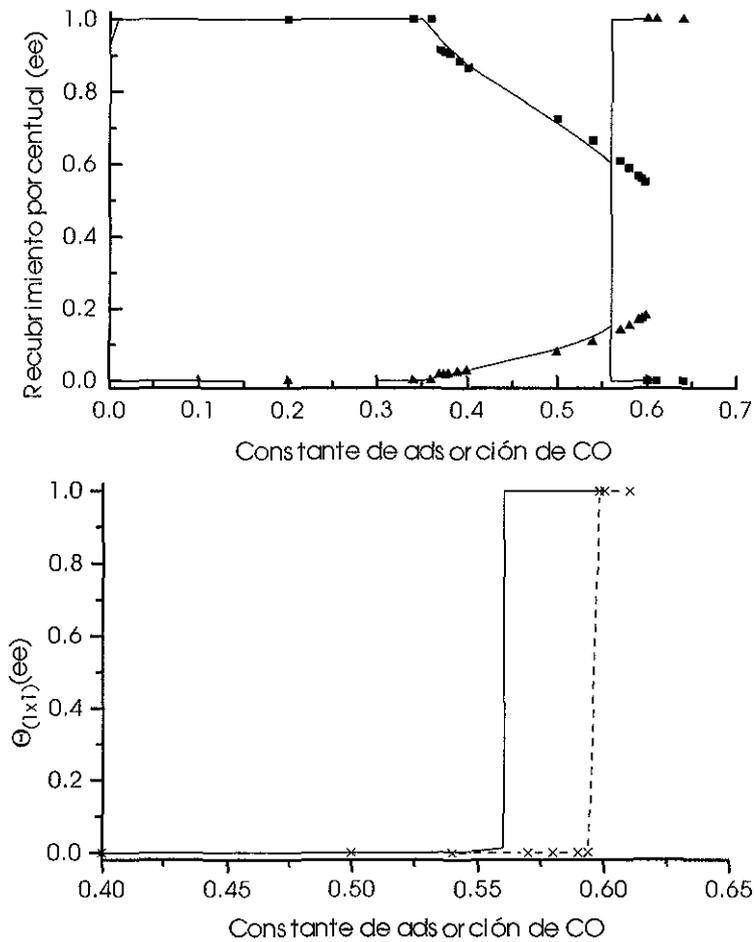


Fig. 5.4. Arriba: efecto de la difusión superficial de CO sobre el diagrama de fases. Se muestran  $\theta_{ox}$  (cuadros) y  $\theta_{CO}$  (triángulos) para  $K_{mig}=10$ . Las líneas continuas son el caso sin difusión. Abajo: efecto de la difusión superficial de CO sobre la reconstrucción de fase hex  $\rightarrow$  (1x1). Línea continua: caso sin difusión. Cruces:  $K_{mig}=10$ .

La figura 5.4 ilustra de que manera afecta la difusión superficial (migración) de CO al diagrama de fases original. Los parámetros para estas gráficas son  $\mathbf{K}^I = (1, x, 0, 0, 1, 0, 10, 1)$ ,  $\mathbf{K}^I = \mathbf{K}^II$ . Para una fácil comparación se incluye el diagrama de fases en ausencia de migración superficial. De acuerdo con las simulaciones, la transición discontinua se desplaza hacia la derecha y ocurre ahora en  $K_{\text{adsc}} \approx 0.6$ . En la figura se observa que la transición de fase superficial, asociada con  $\theta_{\text{CO}}$ , también se desplaza hacia mayores valores de la constante de adsorción de CO. La difusión solo puede ocurrir en las fronteras de los cúmulos de CO y se opone al crecimiento de los mismos. Conforme la malla se va llenando el coeficiente efectivo de difusión va disminuyendo porque las moléculas adsorbidas no encuentran espacios vacíos vecinos hacia los cuales trasladarse. Finalmente, se alcanza un tamaño crítico de “isla” y la transición de fase ocurre como en el caso sin difusión.

### 5.5 Sitios inertes.

La mayoría de los estudios realizados hasta la fecha sobre reacciones químicas catalíticas superficiales suponen que la superficie sobre la que se lleva a cabo la reacción está completamente libre de impurezas. Sin embargo en la práctica es muy difícil eliminar todas las impurezas de una muestra. Recientemente ha habido gran interés por estudiar sistemas en los que la superficie no es homogénea, sino que está contaminada con terceras especies que afectan la cinética de la reacción. Desde el punto de vista experimental esto puede corresponder a la deposición sobre el catalizador de una sustancia inerte que bloquea los sitios activos, como ocurre por ejemplo, en el envenenamiento por azufre de los catalizadores usados durante el craqueo de hidrocarburos en la refinación del petróleo crudo. También es posible que se deposite intencionalmente algún tipo de átomo para formar un catalizador combinado para un uso especial.

En esta sección mostramos de que manera afecta la presencia de impurezas (sitios inertes en la superficies del catalizador) al diagrama de fases de la oxidación de CO sobre Pt. Dentro de nuestra metodología hemos simulado a las impurezas, “marcando” a priori sobre la malla ciertos sitios al azar sobre los cuales imposibilitamos que se lleve a cabo procesos de adsorción, desorción o difusión superficial. Hemos considerado que estos sitios bloqueados permanecen inmóviles durante todo el tiempo de la simulación.

La figura 5.5 ilustra el efecto que una concentración superficial de impurezas de 20% ( $\theta_a = 0.20$ ), tiene sobre el diagrama de fases. Todos los demás parámetros son iguales a los de la figura 5.1. Puesto que el 20% de la malla se encuentra inhabilitado, el recubrimiento máximo que pueden alcanzar las especies es  $\theta_i = 0.8$  ( $i = \text{Ox}, \text{CO}$ ). Comparando con la figura 5.1 se puede apreciar que la transición discontinua se desplaza hacia la izquierda, reduciendo de manera importante el ancho de la ventana de reactividad. Sin embargo, con los parámetros usados, el recubrimiento porcentual de CO de  $\theta_{\text{CO}} = 0.8$  es suficiente para que la superficie se transforme a la fase (1x1) en un 98%. Esto sugiere que en estas condiciones aún deben estar presentes las

oscilaciones cinéticas ya que es precisamente esta reconstrucción de fase el mecanismo impulsor de las mismas. También sugiere que la zona para la ocurrencia de oscilaciones cinéticas se restringe, como se estudiará con detalle en la próxima sección. Este efecto se entiende en el lenguaje de la adsorción secuencial aleatoria (RSA): la presencia de los obstáculos inhibe de manera más fuerte la adsorción del dímico (oxígeno, en este caso) y favorece la saturación con CO. En el capítulo 4 discutimos en detalle este punto.

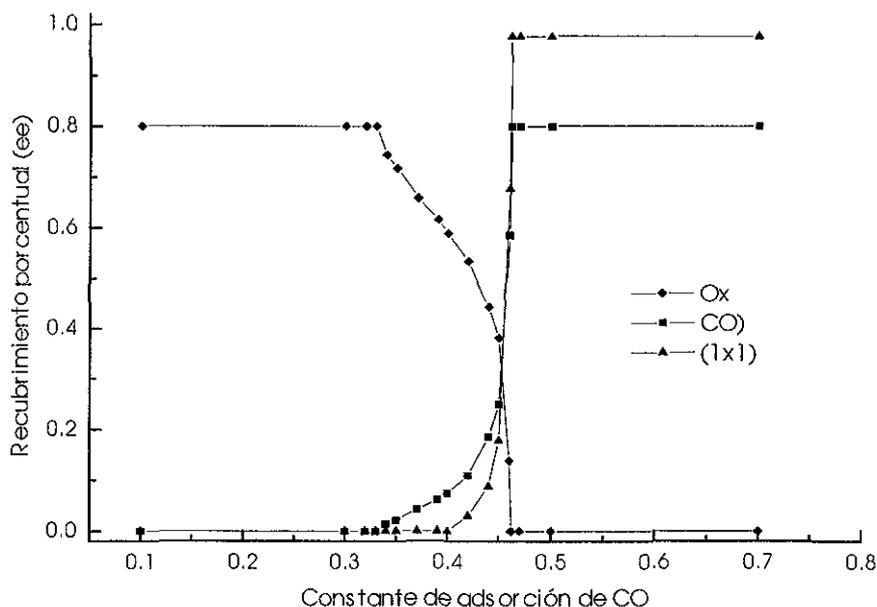


Fig. 5.5. Diagrama de fases con 20% de sitios inertes en la superficie del catalizador. Todos los parámetros tienen los mismos valores que en la figura 5.1.

### 5.6 Oscilaciones cinéticas.

Experimentalmente, se han establecido las condiciones de existencia de las oscilaciones cinéticas en Pt(100) y Pt(110) en el espacio de los parámetros externos  $P_{CO}$ ,  $P_{O_2}$  a temperatura constante. Ver fig. 2.4. Se puede concluir que para observar oscilaciones a una temperatura y  $P_{O_2}$  dados, es necesario que la presión parcial del CO y por lo tanto el recubrimiento superficial de CO sea lo suficientemente alto para iniciar la transición de fase, pero por otro lado, suficientemente bajo para permitir su eliminación por oxígeno a través de la reacción química. La existencia de esta región de oscilaciones se explica parcialmente por el hecho de que el coeficiente de adsorción del oxígeno es varios órdenes de magnitud menor en la fase hex que en la fase (1x1). Nuestro modelo es capaz de reproducir esta región cualitativamente con una elección adecuada de las constantes en cada una de las fases superficiales involucradas. En nuestra simulación las presiones parciales se incorporan a través de las constantes de adsorción de oxígeno y monóxido. Hemos simulado la gran diferencia en coeficiente de adsorción

de oxígeno entre ambas fases fijando  $K_1^I = 0$  y usando  $K_1^{II}$  como parámetro de control. En las condiciones experimentales usuales puede despreciarse la desorción de oxígeno y consecuentemente hemos considerado  $K_3 = 0$  en ambas fases. No existe evidencia de una preferencia del CO para adsorberse en alguna de las fases por lo que en todos los casos hemos mantenido  $K_2^I = K_2^{II} = K_{\text{adSCO}}$ .

Nuestro modelo resulta conveniente para simular la presencia de impurezas (sitios inertes) en la superficie del catalizador. Como en la sección precedente, una fracción dada de los  $L^2$  sitios totales se selecciona como sitios inertes y se mantienen inmóviles e inactivos por el resto del tiempo de la simulación. Llamamos a esta fracción  $\theta_d$ . La figura 5.6 muestra la región de existencia de oscilaciones globales (diagrama de bifurcación) que se obtiene en el espacio de parámetros ( $K_{\text{adSCO}}, K_1^{II}$ ), manteniendo los demás constantes para una superficie completamente limpia y con  $\theta_d = 0.20$ . El conjunto completo de parámetros usado es  $\mathbf{K}^I = (0, x, 0, 0.001, 0.25, 0.001, 5, 0.6)$  y  $\mathbf{K}^{II} = (y, x, 0, 0.001, 0.25, 0.001, 5, 0.6)$ . El diagrama de bifurcación divide el espacio en tres zonas: en la zona de alta  $K_{\text{adSCO}}$  la malla se encuentra saturada de CO y no ocurre reacción química; en la zona de baja  $K_{\text{adSCO}}$  la malla alcanza un estado estacionario. Separando estas dos zonas se encuentra la región de oscilaciones globales.

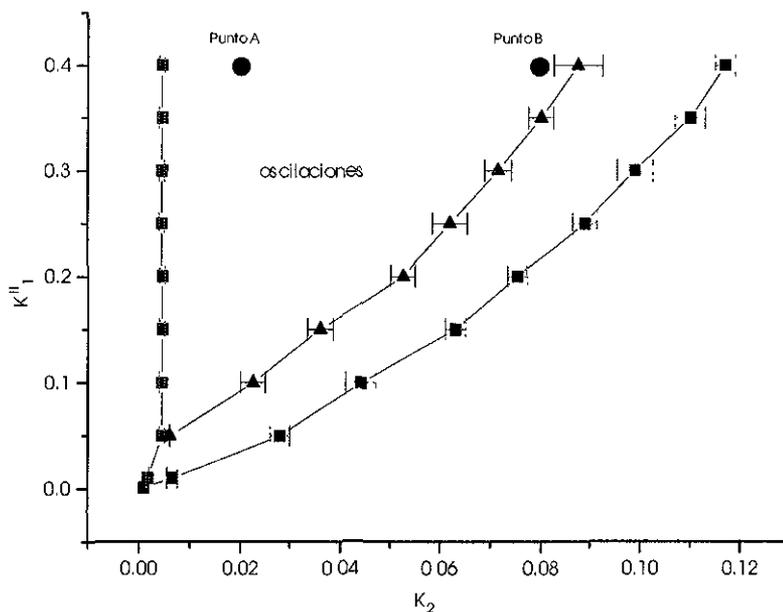


Fig. 5.6. Diagrama de bifurcación en el espacio  $K_1^{II}$ - $K_2$  mostrando la región de oscilaciones cinéticas para una superficie limpia (cuadrados) y con 20% de impurezas depositadas (triángulos). El punto A corresponde a  $K_1^{II} = 0.4$ ,  $K_2 = 0.02$ , y al punto B a  $K_1^{II} = 0.4$ ,  $K_2 = 0.08$ .

La región de existencia de oscilaciones se reduce considerablemente por la presencia de sitios inertes. Además se observa que lo hace de una manera asimétrica; el efecto sobre la rama izquierda es imperceptible pero la rama derecha se desplaza hacia valores menores de la constante de adsorción de CO.

Mayores concentraciones de sitios inertes conducen a mayores reducciones de la región de existencia de oscilaciones. Finalmente se alcanza una concentración crítica,  $\theta_c$ , a la cual toda la región se desvanece y las oscilaciones no son posibles, debido a la incapacidad de la malla de alcanzar la concentración local mínima de CO necesaria para iniciar el mecanismo de reconstrucción de superficie. Para el conjunto de parámetros usado  $\theta_c \approx 0.6$ .  $\theta_c$  depende solamente ligeramente de los valores de  $r_{\max}$  y  $r_{\min}$ , los cuales definen las concentraciones locales para iniciar el mecanismo de transición de fase. Un valor bajo de  $r_{\max}$  favorece la transición hex  $\rightarrow$  (1x1) y un valor grande de  $r_{\min}$  favorece la transición inversa. Por ejemplo, hemos llevado a cabo simulaciones con  $(r_{\max}, r_{\min}) = (8, 1)$  y en este caso  $\theta_c \approx 0.5$ .

Una alta movilidad superficial de moléculas de CO incrementa notoriamente la amplitud y regularidad de las oscilaciones, a través de una mejor sincronización de la superficie.

Seguimos la evolución de dos puntos dentro de la región de oscilaciones al incrementar gradualmente la densidad de sitios inertes comenzando con una malla perfectamente limpia. Uno de estos puntos se encuentra cerca de la rama izquierda del diagrama de bifurcación en malla limpia (Punto A:  $K_1^{\text{II}} = 0.4$ ,  $K_{\text{adsco}} = 0.02$ ), mientras que el otro se encuentra cerca de la rama derecha (Punto B:  $K_1^{\text{II}} = 0.4$ ,  $K_{\text{adsco}} = 0.08$ ). Estos puntos se muestran en la figura 5.6.

Nuestros resultados demuestran que la transición del estado oscilatorio al estado envenenado por CO a altas concentraciones de sitios inertes depende fuertemente de la posición inicial dentro del diagrama de bifurcación. Esto se ilustra en la figura 5.7. Dejamos correr la simulación por un tiempo suficientemente largo para alcanzar el estado estacionario y graficamos los recubrimientos porcentuales promedio,  $\theta_i$ , a diferentes concentraciones de sitios inertes. El comportamiento es similar en ambos casos a valores bajos de recubrimiento de sitios inertes,  $\theta_a$ ;  $\theta_{\text{CO}}$  permanece constante dentro de los límites de incertidumbre y hay una disminución monótonica de  $\theta_o$ . A concentraciones altas de sitios inertes el comportamiento también es análogo; en ambos casos se alcanza finalmente el estado envenenado, en el cual todos los sitios disponibles están ocupados por moléculas de CO. Este es el "régimen lineal" que se observa en la parte derecha de las figuras. Comienza en  $\theta_a$  alrededor de 0.6 y 0.26 para los puntos A y B, respectivamente y  $\theta_{\text{CO}}$  continua disminuyen con  $\theta_a$  siguiendo una línea recta hasta  $\theta_a = 1.0$ , aunque esto no se muestra en la figuras.

En ambos casos la superficie se transforma completamente a fase hex para  $\theta_a \geq 0.6$ . Con los parámetros usados, la superficie se transforma completamente a hex cuando el recubrimiento de CO cae por debajo de  $\sim 0.4$ .

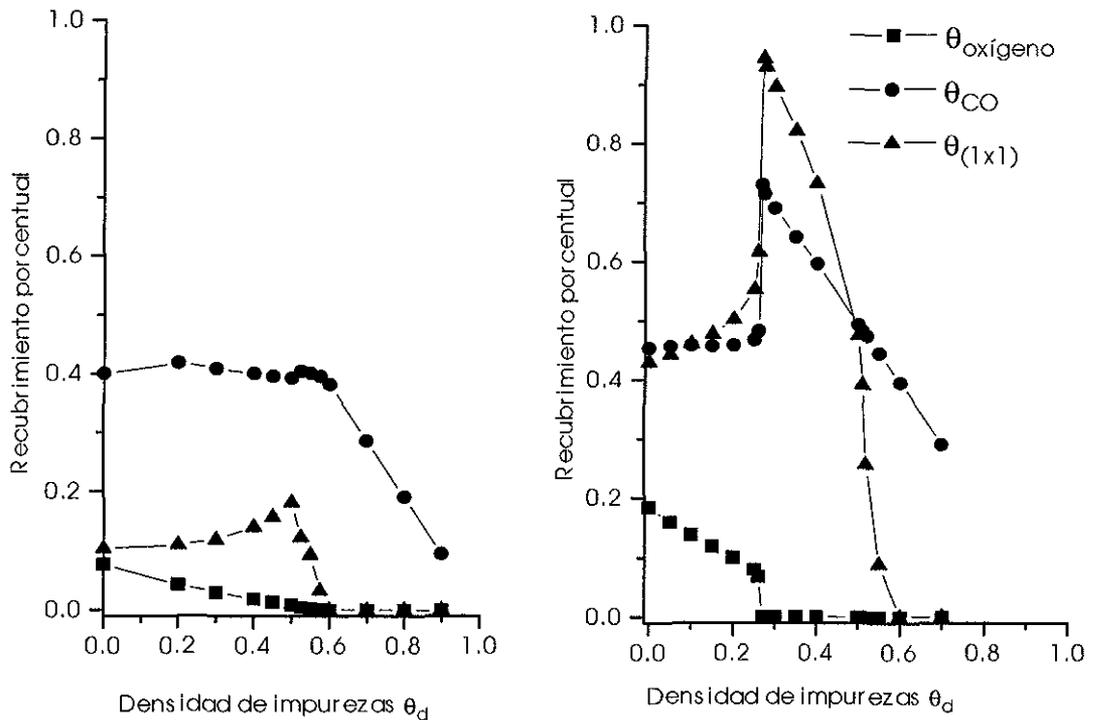


Figura 5.7. Recubrimiento superficial promedio  $\theta$ , como función de la densidad de impurezas distribuidas al azar dentro de la región de oscilaciones. Izquierda: punto A de la figura 5.6 y derecha: punto B.

La diferencia más importante entre estas dos figuras es la región de transición entre el estado oscilatorio y el envenenado, a valores intermedios de  $\theta_d$ . En el caso del punto B el estado envenenado se alcanza a través de una transición abrupta a una concentración de sitios inertes de alrededor de 26%, mientras que en el caso del punto A la transición es mucho más suave. Es ilustrativo mostrar como ocurre este comportamiento investigando detenidamente que sucede con las oscilaciones mientras  $K_{\text{adsCO}}$  se desplaza desde el punto A hasta el B, manteniendo  $K_1^{\text{H}}$  constante. En la figura 5.8 reportamos las series de tiempo correspondientes a estos diferentes puntos dentro de la región de oscilaciones con  $K_1^{\text{H}} = 0.4$ . Los espectros de frecuencia se reportan en la figura 5.9. Se investigaron los casos con  $\theta_d = 0.0$  y  $0.20$ .

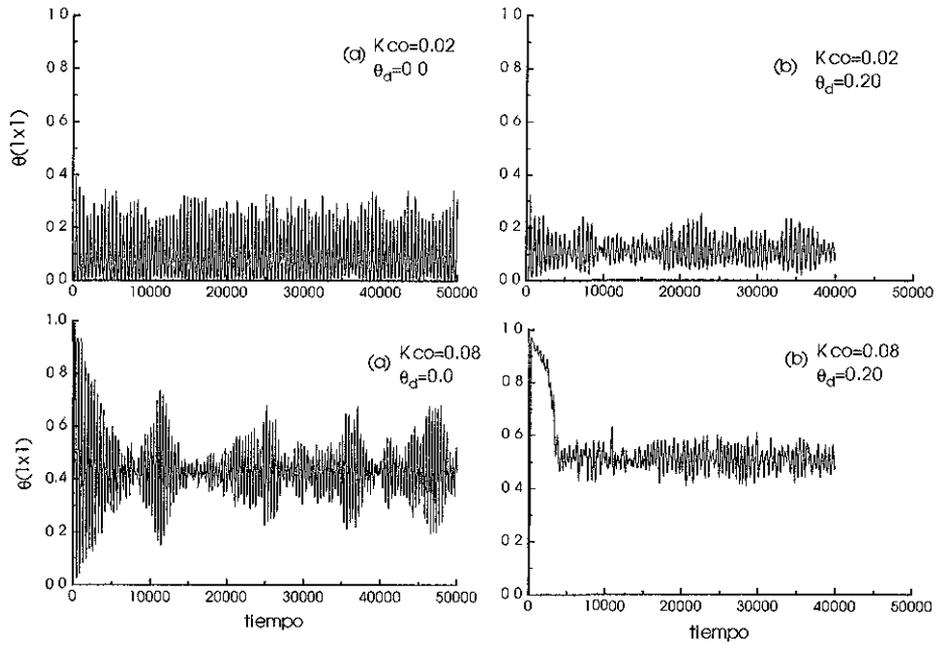


Figura 5.8. Series de tiempo para el recubrimiento superficial de (1x1) para los puntos A y B, para malla limpia (a) y con 20% de impurezas (b).

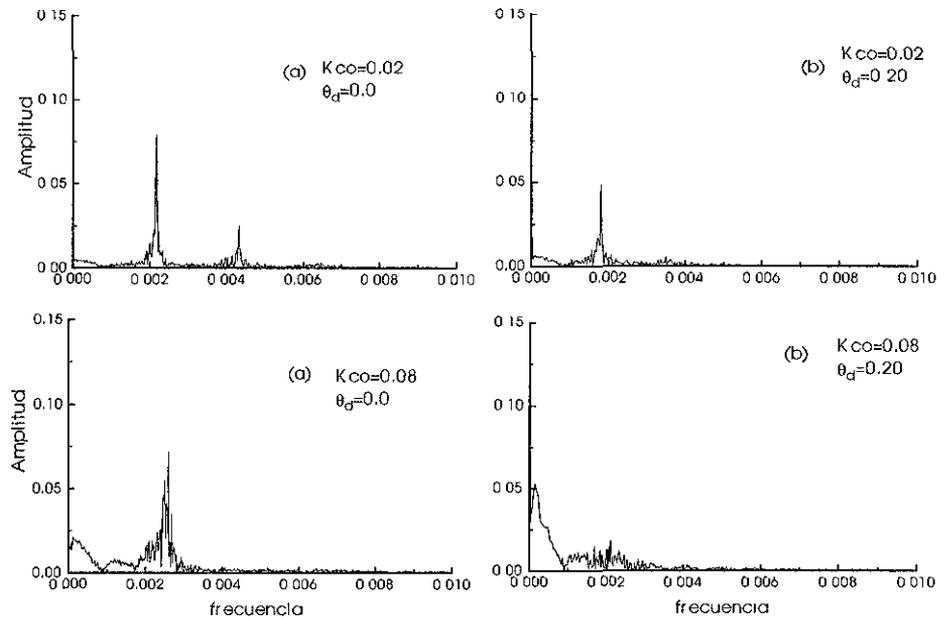


Figura. 5.9 Espectros de frecuencia correspondientes a la figura 5.8.

El espectro de frecuencias muestra que las oscilaciones ocurren con una sola frecuencia fija  $\omega_0=0.0022$  y múltiplos de ella. Al menos dos de estos armónicos son visibles en la figura 5.9. Estos armónicos se deben a la interferencia entre diferentes regiones oscilando con  $\omega_0$  y son más visibles cerca de A que cerca de B. En este último caso la serie de tiempo es muy parecida a lo que se conoce como “bursts”, en el sentido de que se observan zonas de oscilaciones de gran amplitud mezcladas con pequeños periodos de régimen no oscilatorio. Aparte de estas consideraciones el ruido parece ser más grande cerca de B porque los picos del espectro son algo más anchos.

La adición de impurezas disminuye el valor de  $\omega_0$ . Además, la interferencia entre las distintas regiones es menos aparente, como puede verse en la figura 5.9 donde el segundo armónico de  $\omega_0$  es apenas distinguible. La presencia de impurezas, entonces, hace más lenta la cinética oscilatoria. La figura 5.10 muestra la variación de la amplitud de las oscilaciones a distintos valores de la constante de adsorción de CO,  $K_{\text{adsco}}$ . Las amplitudes aumentan desde cero para  $K_{\text{adsco}} = 0$  hasta llegar a un máximo alrededor de  $K_{\text{adsco}} = 0.055$  para la superficie limpia y  $K_{\text{adsco}} = 0.04$  para la superficie con 20% de impurezas, y luego comienzan a disminuir. La característica más interesante es la discontinuidad en la amplitud al alcanzar la rama derecha del diagrama de bifurcación, en el caso de la superficie limpia.

Es posible que una distribución homogénea de contaminantes inmóviles no sea la mejor representación del fenómeno real. Las moléculas se difunden horizontalmente sobre la superficie y se pueden formar agregados o cúmulos como resultado de la acción de fuerzas de atracción laterales. Hemos simulado esta situación permitiendo que las impurezas se muevan y formen cúmulos bajo el efecto de fuerzas de atracción durante algún tiempo antes del inicio de la simulación. Al comienzo de la simulación se “congelan” y permanecen inmóviles. Esta situación es equivalente a suponer que la escala de tiempo de la difusión de las impurezas es mucho mayor que la de las especies reaccionantes. En la malla se observan ahora claramente varios agregados de impurezas. Llamamos a este caso una distribución inhomogénea de sitios inertes. Se estudió la evolución de los puntos A y B en este escenario y los resultados se resumen en la figura 5.11.

En comparación con los correspondientes casos de distribución homogénea, las transiciones hacia el estado envenenado con CO son ahora mucho más suaves; no se observó ninguna transición discontinua en estos dos casos. Otra característica interesante es que el régimen oscilatorio se extiende a valores más grandes de densidad de impurezas si éstas se encuentran agregadas en cúmulos que si están distribuidas al azar. También se observa que la concentración de CO no permanece constante dentro del régimen oscilatorio sino que ahora decrece distintivamente.

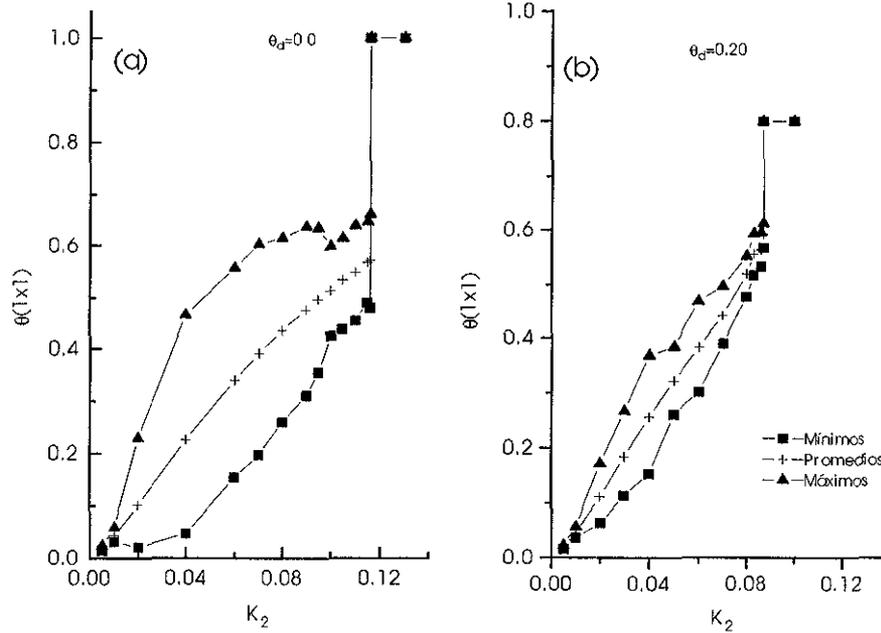


Figura 5.10. Amplitud de las oscilaciones de la fracci3n en (1x1) contra la adsorci3n de CO para la malla limpia (a) y con 20% de impurezas (b).

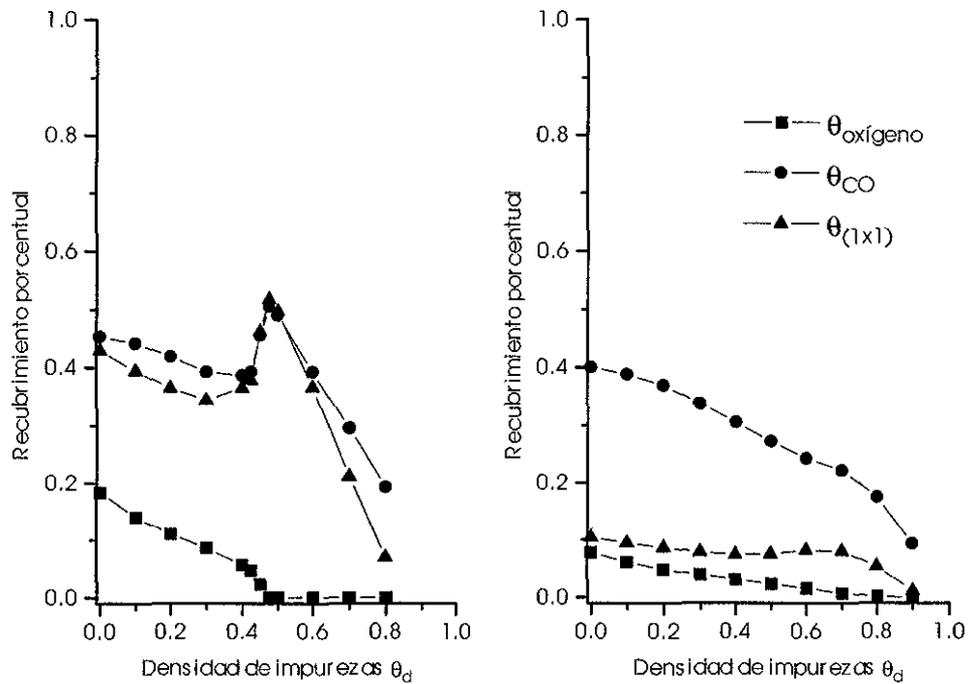


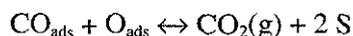
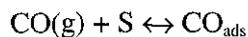
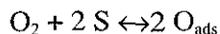
Figura 5.11. Recubrimiento superficial promedio  $\theta_i$  como funci3n de la densidad de impurezas agregadas en cumulos dentro de la regi3n de oscilaciones. Izquierda: punto A de la figura 5.6 y derecha: punto B.

### RESULTADOS III: MODELO CINETICO

Un segundo enfoque para estudiar el problema de las oscilaciones cinéticas es a través de modelos de ecuaciones diferenciales acopladas que proporcionen la variación de los recubrimientos superficiales con respecto al tiempo. En ese caso es posible, al menos numéricamente, encontrar las soluciones estacionarias u oscilatorias del sistema y aplicar técnicas de análisis de estabilidad lineal para caracterizarlas. Este tratamiento se complementa con las simulaciones presentadas en los capítulos anteriores y junto con ellas presenta un panorama más completo de los fenómenos bajo consideración.

Conviene aclarar que el modelo propuesto no pretende ser una representación exacta del sistema real, sino solamente capturar las características cualitativas más relevantes; no hemos hecho ningún esfuerzo por ajustar los valores de los parámetros para obtener resultados comparables cuantitativamente con los experimentos. Por otro lado, al mantener el conjunto de ecuaciones relativamente simple, hemos podido obtener buena parte de los resultados de manera analítica.

El modelo que se propone incluye los tres pasos básicos del mecanismo de Langmuir:



además del mecanismo de transición de fase superficial. S representa un sitio activo vacío sobre la superficie del catalizador.

Las ecuaciones desarrolladas en este trabajo intentan describir el desarrollo de oscilaciones bajo condiciones isotérmicas, en un régimen en el que los flujos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  son lo suficientemente altos como para suponer que las presiones parciales de estos gases son constantes. Estas suposiciones son válidas en las condiciones de los experimentos, en los que la temperatura es de alrededor de 500 K y la presión del orden de  $10^{-5}$  Torr.

Debido a una mucha mayor energía de enlace con la superficie, la movilidad superficial del oxígeno adsorbido es mucho más pequeña que la del CO adsorbido. Tomando esto en consideración, hemos ignorado en lo que sigue, la difusión superficial de los átomos de oxígeno. La adsorción disociativa de  $\text{CO}_2$  también puede despreciarse.

Suponiendo constantes las presiones parciales de CO y O<sub>2</sub> en la fase gaseosa y que la fracción de sitios vacíos activos es  $[S] = 1 - \theta_d - \theta_{CO} - \theta_O$ , donde  $\theta_d$  es la fracción de sitios inertes o impurezas, se obtienen las siguientes ecuaciones.

$$\frac{d\theta_O}{dt} = [\theta_{1x1}^2 K_O^{II} + K_O(1 - \theta_{1x1})^2](1 - \theta_d - \theta_O - \theta_{CO})^2 - K_r \theta_{CO} \theta_O \quad \dots 6.1$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = K_{CO}(1 - \theta_d - \theta_O - \theta_{CO}) - K_r \theta_{CO} \theta_O - K_d \theta_{CO} \quad \dots 6.2$$

donde se definieron  $K_{CO} = K_2 P_{CO}$ ,  $K_O = 2 K_1 P_{O_2}$ ,  $K_O^{II} = 2 K_1^{II} P_{O_2}$  y  $K_r = 2 K_3$ . El primer término de la primera ecuación describe la adsorción disociativa de oxígeno que requiere dos sitios vacíos para efectuarse. En el desarrollo de esta ecuación se ha tomado en cuenta que la adsorción de oxígeno se efectúa en ambas fases superficiales y que el valor de la constante de adsorción es diferente en cada una de ellas. Aquí  $K_O$  es la constante de adsorción de oxígeno en la fase estable en superficie limpia (hex en Pt(100) y 1x2 en Pt(110)), que para generalizar llamamos en lo que sigue la fase reconstruida "rec".  $K_O^{II}$  es la constante de adsorción en la fase 1x1, (para el caso del Pt(100)  $K_O^{II} \gg K_O$ ). Además, hemos supuesto que los sitios vacíos se distribuyen en ambas fases según las siguientes igualdades:  $[S^{II}] = \theta_{1x1} [S]$ ,  $[S^I] = (1 - \theta_{1x1}) [S]$ , con  $[S] = [S^I] + [S^{II}]$ , ( $[S^I]$  y  $[S^{II}]$  son las concentraciones de sitios vacíos que se encuentran en fase "rec" y 1x1, respectivamente). El segundo término es la eliminación del oxígeno adsorbido por reacción química con CO<sub>ads</sub>.

En la segunda ecuación, además de los términos de adsorción y reacción, aparece el término de la desorción de CO. La adsorción de CO se efectúa con la misma constante en ambas fases y se denota, entonces, simplemente por  $K_{CO}$ .

Las oscilaciones cinéticas son consecuencia de un esquema de acoplamiento entre la transición de fase superficial  $(1x1) \leftrightarrow \text{rec}$  y la adsorción de oxígeno. La transformación superficial de fase se contempla a través de una ley de relajación simple, controlada por los parámetros  $\theta_{CO}(\text{cre})$  y  $\theta_{CO}(\text{dec})$ ;  $\theta_{CO}(\text{cre})$  representa la concentración global mínima de CO necesaria para que se inicie la transformación  $\text{rec} \rightarrow (1x1)$  y  $\theta_{CO}(\text{dec})$  la concentración global de CO debajo de la cual se inicia la transformación  $(1x1) \rightarrow \text{rec}$ . Se propone el siguiente modelo para la evolución temporal de la fracción de los sitios totales que se encuentran en fase 1x1,  $\theta_{(1x1)}$ . Por supuesto,  $\theta_{(1x1)} + \theta_{\text{rec}} = 1$ .

$$\frac{d\theta_{(1x1)}}{dt} = \begin{cases} K_g(1 - \theta_d - \theta_{(1x1)}) & \text{si } \theta_{CO} \geq \theta_{CO}(\text{cre}) \\ -K_s \theta_{(1x1)} & \text{si } \theta_{CO} \leq \theta_{CO}(\text{dec}) \end{cases} \quad \dots 6.3$$

Este modelo, ecuaciones 6.1 a 6.3, fue propuesto por primera vez en la referencia [21], donde se resuelve numéricamente para estudiar algunos aspectos de las oscilaciones

temporales en Pt(100). Sin embargo, estos estudios suponían que la superficie catalítica se encontraba completamente pura, es decir, el modelo original no incluía la variable  $\theta_d$ .

### 6. 1 Modelo Simple.

El efecto de las impurezas puede estudiarse de manera analítica analizando el comportamiento de un sistema simplificado en el que no ocurre reconstrucción de fase superficial y la desorción de CO se desprecia. Bajo estas consideraciones el modelo se reduce a:

$$\frac{d\theta_o}{dt} = K_o(1 - \theta_d - \theta_o - \theta_{co})^2 - K_r\theta_{co}\theta_o$$

$$\frac{d\theta_{co}}{dt} = K_{co}(1 - \theta_d - \theta_o - \theta_{co}) - K_r\theta_{co}\theta_o$$

El estado estacionario está determinado por la solución del sistema de ecuaciones algebraicas

$$K_o(1 - \theta_d - \theta_o - \theta_{co})^2 - K_r\theta_{co}\theta_o = 0$$

$$K_{co}(1 - \theta_d - \theta_o - \theta_{co}) - K_r\theta_{co}\theta_o = 0$$

Si nos limitamos a estudiar la zona físicamente relevante:

$$\mathbf{R} = \{\theta_{co}, \theta_o: \theta_{co} \geq 0, \theta_o \geq 0, \theta_{co} + \theta_o \leq 1 - \theta_d\}$$

este modelo exhibe cuatro soluciones: dos estados envenenados saturados con CO y O, respectivamente,  $\{\theta_o=1-\theta_d, \theta_{co}=0\}$  y  $\{\theta_o=0, \theta_{co}=1-\theta_d\}$  y dos soluciones reaccionantes con  $\theta_{co}$  y  $\theta_o$  diferentes de cero. Estas soluciones reaccionantes, no saturadas están dadas por:

$$\theta_{co}^{ee} = 1 - \theta_d - \theta_o - K_{co} / K_o \quad \dots 6.4$$

$$\theta_o^{ee} = \frac{1}{2}(1 - \theta_d - \theta_{co} - K_{co} / K_o) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\theta_d + K_{co} / K_o - 1)^2 - 4 \frac{K_{co}^2}{K_r K_o}} \quad \dots 6.5$$

de manera que  $[S]=K_{co}/K_o$ . De estas ecuaciones se puede encontrar fácilmente que dentro de la región  $\mathbf{R}$  las soluciones reaccionantes son reales únicamente si:

$$\theta_d \leq \theta_d^* = 1 - \frac{K_{CO}}{K_O} \left[ 1 + 2 \sqrt{\frac{K_O}{K_I}} \right] \quad \dots 6.6$$

Por otro lado el análisis de estabilidad lineal indica que la solución  $\{\theta_O=1-\theta_d, \theta_{CO}=0\}$  es un punto silla en el espacio fase y que  $\{\theta_O=0, \theta_{CO}=1-\theta_d\}$  es un nodo estable para todos los valores de  $\theta_d$ . En lo que respecta a las soluciones reaccionantes, solamente la solución con signo positivo en la ecuación 6.6 es estable para toda  $\theta_d$ . La otra es un punto silla

La ecuación 6.6 indica entonces que existe una densidad límite superior de impurezas para la existencia de la solución reaccionante. Para  $\theta_d$  mayor que este límite, el sistema evoluciona rápidamente hacia la solución de estado saturado con CO. Esta última ecuación también muestra que  $\theta_d^*$  disminuye cuando se incrementa  $K_{CO}$ , en concordancia con la simulación. Esto se ilustra en la figura 6.1 donde se grafica la solución estable reaccionante contra la densidad de impurezas para dos valores de la constante de adsorción de CO.

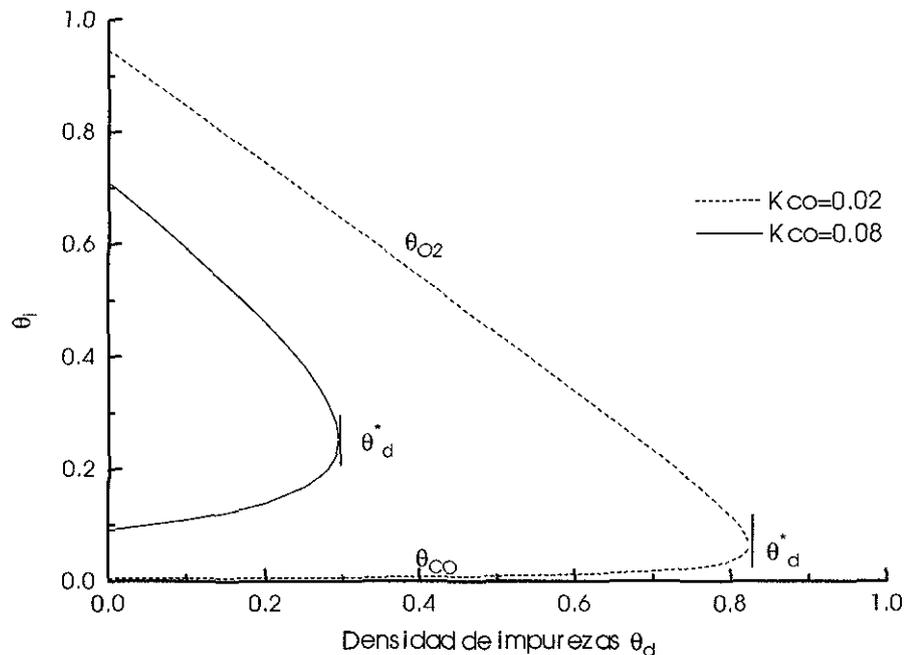


Figura 6.1 Solución estable reaccionante para el modelo simple mostrando la concentración de bifurcación  $\theta_d^*$  para dos valores diferentes de  $K_{CO}$ . Las concentraciones de oxígeno y CO se igualan en  $\theta_d^*$ . En esta gráfica  $K_O=0.4$  y  $K_I=0.25$ .

## 6.2 Modelo completo para el caso de Pt(100)

El modelo 6.1-6.3 puede adecuarse para representar la oxidación sobre Pt(100) considerando que  $K_O \gg K_O$ . Por simplicidad, en el análisis siguiente hemos hecho  $K_O=0$ .

La ecuación 6.3, que describe la evolución temporal de la fracción de fase (1x1) está casi desacoplada de las otras dos; la única relación es a través de los parámetros  $\theta_{CO}(cre)$  y  $\theta_{CO}(dec)$ . Si llamamos  $t_0$  al tiempo (desconocido) en el que  $\theta_{CO}=\theta_{CO}(cre)$  y  $t_0'$  al tiempo en el que  $\theta_{CO}=\theta_{CO}(dec)$ , la solución de esta ecuación es:

$$\theta_{(1x1)} = 1 - \theta_d - (1 - \theta_d - \theta_{(1x1)}[t = t_0])e^{-k_s(t-t_0)}, \quad \text{si } \theta_{CO} \geq \theta_{CO}(cre)$$

$$\theta_{(1x1)} = \theta_{(1x1)}[t = t_0']e^{-k_s(t-t_0')}, \quad \text{si } \theta_{CO} \leq \theta_{CO}(dec)$$

La evolución de  $\theta_{(1x1)}$  alternará entonces entre crecimientos y relajaciones exponenciales, dados por una u otra ecuación según el valor del recubrimiento de CO. Por el momento podemos entonces considerar a  $\theta_{(1x1)}(t)$  como una función arbitraria del tiempo y analizar las dos restantes ecuaciones.

El modelo dado por las ecuaciones 6.1-6.2\* tiene cuatro soluciones de estado estacionario. Una de ellas es  $[\theta_{CO}=0, \theta_O=1-\theta_d]$  y las otras tres son las raíces de la ecuación cúbica:

$$K_O'' \theta_{CO} \theta_{(1x1)}^2 (f_{dis} K_r + K_d)^2 - K_r (K_r \theta_{CO} + K_{CO}) (K_{CO} f_{dis} - K_d \theta_{CO}) = 0 \quad \dots 6.7$$

$$\text{donde } f_{dis} = 1 - \theta_d - \theta_{CO}$$

Cuando  $\theta_{(1x1)}=0$  existe la solución:

$$\theta_{CO}^{ee} = \frac{(1 - \theta_d) K_{CO}}{K_d + K_{CO}} \quad \dots 6.8$$

$$\theta_O^{ee} = 0 \quad \dots 6.9$$

Las otras dos soluciones son imaginarias.

Cuando  $\theta_{(1x1)}$  es diferente de cero las raíces aún pueden obtenerse analíticamente, pero las expresiones involucradas son muy complicadas y es más ilustrativo proceder a su solución numérica. La solución ya no está dada por las ecuaciones 6.8 y 6.9 pero en todo el intervalo  $0 \leq \theta_{(1x1)} \leq 1$  solamente una raíz es positiva y real; las dos restantes son imaginarias. En la figura 6.2 se muestran las trayectorias de la solución real en el espacio  $\theta_{CO}-\theta_O$ , para distintos valores de  $K_{CO}$ , manteniendo constantes los demás parámetros. La trayectoria corresponde a las soluciones reales para todos los valores de  $\theta_{(1x1)}$  comprendidos en el intervalo  $[0,1]$ . Las soluciones para  $\theta_{(1x1)}$  pequeño se encuentran en la

base de estas curvas,  $\theta_o$  cerca de cero, y se desplazan hacia  $\theta_o$  mayor cuando aumenta el recubrimiento de fase  $1 \times 1$ . Las trayectorias dibujadas corresponden a un punto sobre la rama izquierda del diagrama de bifurcaciones ( $K_{CO}=0.0066$ ), otro dentro del régimen oscilatorio ( $K_{CO}=0.05$ ) y el último sobre la rama derecha ( $K_{CO}=0.1116$ ). Para referencia se han colocado líneas verticales en los valores de  $\theta_{CO}(cre)$  y  $\theta_{CO}(dec)$ .

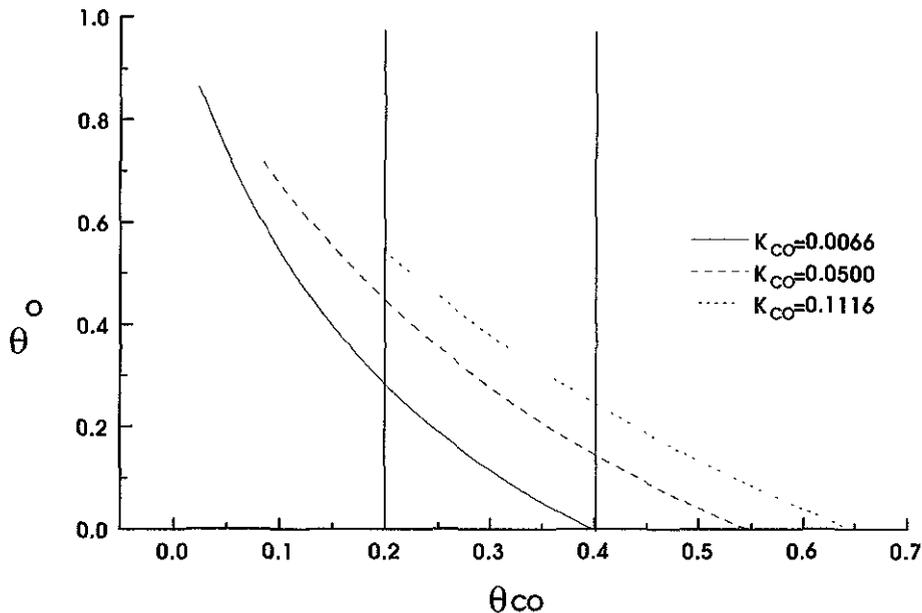


Figura 6.2 Trayectoria de los estados estacionarios reales en el espacio  $\theta_o$ - $\theta_{CO}$ .  $\theta_{CO}(cre)=0.4$ ,  $\theta_{CO}(dec)=0.2$ ,  $K_d=0.01$ ,  $K_o^{II}=0.4$ ,  $K_r=0.25$ ,  $K_d=0.01$ .

Basados en esta figura es ahora posible entender la dinámica del modelo planteado y el mecanismo que da lugar a las oscilaciones. En toda la discusión que sigue se supone que se inicia con una malla limpia que se encuentra completamente en fase hex. Al comenzar el proceso solamente se adsorbe CO porque no hay zonas  $(1 \times 1)$  que permitan que se adsorba oxígeno. El sistema se dirige entonces hacia el estado estacionario dado por las ecuaciones 6.8 y 6.9. Si  $K_{CO}$  es suficientemente bajo, este estado estacionario ocurrirá a  $\theta_{CO} < \theta_{CO}(cre)$  y el sistema lo alcanzará antes de que ocurra ninguna transformación de fase. En este caso simplemente se establece un equilibrio de adsorción-desorción de CO sobre la malla que se encuentra completamente en fase hex.

Si se aumenta  $K_{CO}$  de manera que la concentración de CO sobrepase  $\theta_{CO}(cre)$ , la malla comienza a transformarse rápidamente en  $(1 \times 1)$  y la solución se desplaza hacia la parte alta de las trayectorias de la figura 6.2. El sistema se dirige hacia esta solución pero al hacerlo  $\theta_{CO}$  cae por debajo de  $\theta_{CO}(dec)$  y la solución se desplaza ahora hacia la base de la trayectoria. Cuando el sistema se dirige hacia esta nueva posición de la solución, vuelve a pasar por  $\theta_{CO} = \theta_{CO}(cre)$  y el proceso se repite. En esencia se trata de un mecanismo en el que el sistema trata de alcanzar a una solución que cambia de lugar muy rápidamente.

En la figura 6.2 se puede apreciar que cuando  $K_{CO}$  es suficientemente alto como para que la parte superior de la trayectoria de la solución no pase el límite  $\theta_{CO}=\theta_{CO}(dec)$ , el sistema es capaz de alcanzar el estado estacionario, porque al dirigirse hacia él, no tiene que pasar el límite que iniciaría la transformación  $(1 \times 1) \rightarrow hex$ .

En resumen, para obtener estados oscilantes es necesario que la trayectoria del estado estacionario (Fig. 6.2) interseque ambas líneas verticales correspondientes a  $\theta_{CO}=\theta_{CO}(cre)$  y  $\theta_{CO}(dec)$ . Este análisis demuestra que el espacio  $K_0-K_{CO}$  se encuentra dividido en tres zonas de características bien definidas. En la zona I, de bajo  $K_{CO}$ , domina el equilibrio adsorción-desorción de CO, la malla está completamente en fase hex y  $\theta_0=0$ . En la región de  $K_{CO}$  intermedia se presentan las oscilaciones cinéticas. Finalmente, en la región III, se alcanza un estado estacionario no oscilante y la superficie se halla completamente en fase  $1 \times 1$ . La figura 6.3 muestra la localización de estas tres regiones.

Las ramas izquierda y derecha del diagrama de bifurcación pueden ser calculadas de manera analítica a partir de la ecuación 6.7, una vez que se han entendido los mecanismos que conducen a las diferentes regiones del diagrama. Para obtener la rama izquierda se hace en esta ecuación  $\theta_{CO}=\theta_{CO}(cre)$ ,  $\theta_{(1 \times 1)}=0$  y se resuelve para  $K_{CO}$ . De manera similar, aunque más complicada, para obtener la rama derecha se hace  $\theta_{CO}=\theta_{CO}(dec)$  y  $\theta_{(1 \times 1)}=1 - \theta_d$ . Las ecuaciones resultantes son:

$$K_{CO}^{IZQ} = K_d \theta_{CO}(cre) / (1 - \theta_d - \theta_{CO}(cre)) \quad \dots 6.10$$

$$K_{CO}^{DER} = (-b + \sqrt{b^2 - 4ac}) / 2a \quad \dots 6.11$$

$$a = K_r (1 - \theta_d - \theta_{CO}(dec))$$

con:  $b = (a - K_d) K_r \theta_{CO}(dec)$

$$c = -K_0'' (1 - \theta_d)^2 \theta_{CO}(dec) (a + K_d)^2 - K_r^2 \theta_{CO}(dec)^2 K_d$$

Las ecuaciones 6.10 y 6.11 presentan una solución común en algún valor  $K_0'' = K_0^{PT} > 0$ , que corresponde al punto "triple" o límite de  $K_0''$  mínimo para el establecimiento del régimen oscilatorio.

$$K_0^{PT} = \frac{K_r (K_r \theta_{CO}(dec) + K_{CO}^{PT}) (K_{CO}^{PT} (1 - \theta_d - \theta_{CO}(dec)) - K_d \theta_{CO}(dec))}{\theta_{CO}(dec) [(1 - \theta_d - \theta_{CO}(dec)) K_r + K_d]^2 (1 - \theta_d)^2} \quad \dots 6.12$$

$$K_{CO}^{PT} = K_{CO}^{IZQ}$$

Las ecuaciones 6.10 y 6.11 permite la construcción completa del diagrama de bifurcación de manera totalmente analítica.

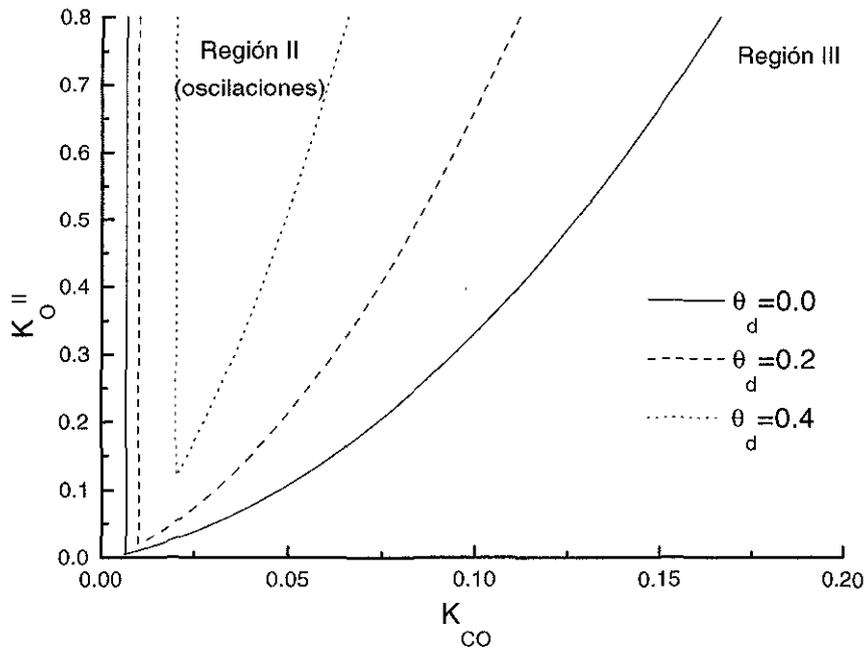


Figura 6.3 Diagrama de bifurcación para Pt(100) obtenido de las ecuaciones 10 y 11, para diferentes densidades de impurezas.  $K_d=0.01$ ,  $K_i=0.25$ ,  $\theta_{CO(cre)}=0.4$ ,  $\theta_{CO(dec)}=0.2$ .

### 6.3 Efecto de las impurezas

En la figura 6.3 se presenta el diagrama de bifurcación obtenido de las ecuaciones 6.10 y 6.11 para constante de desorción,  $K_d = 0.01$  y diferentes concentraciones superficiales de sitios inertes,  $\theta_d$ . Comparando estos diagramas con el diagrama obtenido por la simulación, algunas observaciones pueden ser adecuadas. Según la ecuación 6.10, la rama izquierda se desplaza hacia la derecha cuando se incrementa  $\theta_d$ , pero si el valor de  $K_d$  es muy bajo el desplazamiento es casi imperceptible durante un intervalo grande de  $\theta_d$ . Esto explica el hecho de que en la simulación, en la que se usó un valor de  $K_d=0.001$ , la rama izquierda permanece inalterada dentro de los límites de precisión para los valores de concentración de sitios inertes considerados. En este caso el efecto sobre la rama derecha es notablemente más drástico. Este resultado pone de manifiesto que la presencia de las impurezas obstaculiza en mayor medida la adsorción de oxígeno, que requiere dos sitios vacíos adyacentes para llevarse a cabo, que la de CO. Como consecuencia, la superficie alcanza el estado envenenado con CO a constantes de adsorción de CO menores.

### 6.4 Modelo completo para el caso Pt(110)

En el caso de la oxidación de CO sobre Pt(110) la adsorción de oxígeno sobre la fase reconstruida, estructura  $1 \times 2$ , no es despreciable con respecto a la adsorción en la fase  $1 \times 1$ . En el modelo consideramos este hecho haciendo  $K_{O^{\text{II}}}/n = K_{O}$ , con  $n \geq 1$ . Por supuesto si  $n \rightarrow \infty$ , se recupera el caso del Pt(100). En este caso aún es posible obtener ecuaciones análogas a las ecuaciones 6.10 y 6.11 (aunque algo más complicadas), que permiten construir de manera explícita el diagrama de bifurcación. Un diagrama construido de este modo se muestra en la figura 6.4, en el que se usa un valor de  $n = 2$ , tomado de la literatura [4]. La diferencia principal con el Pt(100) es que ahora la rama izquierda no es independiente de  $K_{CO}$  y la región de existencia de oscilaciones es más estrecha. Esto está de acuerdo con las observaciones experimentales (ver fig. 2.4), que indican que la región de oscilaciones para el Pt(110) es de hecho muy estrecha.

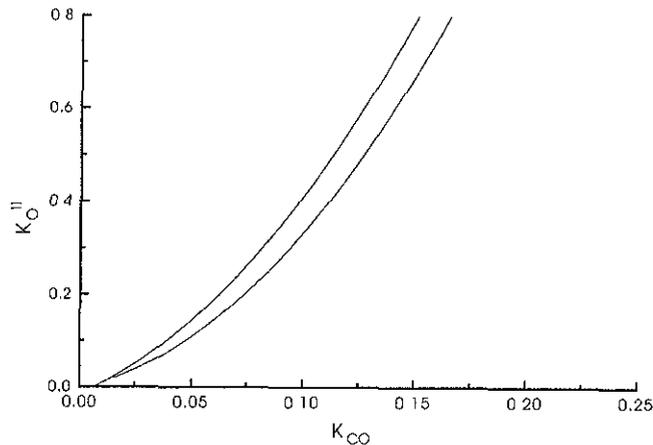


Figura 6.4. Diagrama de bifurcación para Pt(110).  $K_d = 0.01$ ,  $K_r = 0.25$ ,  $\theta_{CO}(cre) = 0.4$ ,  $\theta_{CO}(dec) = 0.2$ ,  $n = 2$ .

## RESULTADOS IV: PROPAGACION DE FRENTES DE REACCION.

Se ha demostrado que las oscilaciones cinéticas durante la oxidación de CO sobre Pt(100) están asociadas con la aparición de estructuras espaciales: el CO no es uniformemente retirado. En lugar de esto, un frente de reacción se propaga de un lado a otro de la superficie. Existe una clara relación entre la organización espacial y la regularidad de las oscilaciones. Las oscilaciones son regulares cuando las ondas emanan repetidamente de la misma región del cristal e irregulares cuando las ondas cambian su dirección o no es posible identificar centros de iniciación bien definidos.

En la oxidación catalítica de CO sobre Pt se ha encontrado que los sitios con defectos estructurales en la malla son lugares en los que el oxígeno se adsorbe con mayor facilidad y frecuentemente son origen de los frentes de reacción observados. Una vez iniciada la remoción reactiva de CO, se forma un gradiente entre la zona de iniciación y las partes adyacentes donde el recubrimiento de CO es perfecto. Los sitios activos desocupados por la remoción reactiva podrán ser ocupados por moléculas de CO provenientes de las zonas no reaccionantes y/o por nuevos átomos de oxígeno adsorbidos. El proceso puede continuar de la misma manera explicando la propagación de ondas de reacción por toda la superficie catalítica. A continuación discutimos las modificaciones que es necesarios hacer al esquema de simulación del capítulo 3 para adaptarlo al estudio de la propagación de frentes de reacción.

El frente químico se genera de la siguiente manera: la superficie está inicialmente cubierta en su totalidad por CO excepto por una banda de dos columnas en el extremo izquierdo. Con una elección adecuada de las constantes de adsorción de CO y oxígeno esta frontera comienza a avanzar a velocidad constante de izquierda a derecha consumiendo la zona saturada con CO. Esta simulación de una onda viajera debe manejarse con cuidado porque los tiempos necesarios para estudiar el frente exceden con mucho el tiempo que le lleva recorrer toda la malla. Hemos resuelto este problema creando una "ventana" centrada en el frente y que viaja con él, y es transportada cada intervalo de tiempo  $\Delta t$  al centro de la malla. Este mecanismo requiere una cuidadosa selección del ancho de esta ventana y del intervalo  $\Delta t$  y en todo el trabajo hemos verificado que los resultados no dependan de los valores de estos parámetros de simulación.

En este capítulo ignoramos la transición de fase superficial, la desorción de oxígeno y el mecanismo de Eley-Rideal. Esta aproximación facilitó la caracterización de los frentes mientras que por otro lado el sistema aún reproduce los fenómenos observados en los experimentos reales. Nos quedamos entonces solamente con las constantes de

adsorción de oxígeno,  $K_1$ , de adsorción de CO,  $K_2$ , de desorción de CO,  $K_4$ , de la reacción química,  $K_5$  y de difusión de CO,  $K_7$  o  $K_{mg}$ .

### 7.1 Frentes de reacción en el caso simple.

En el caso más simple sólo son estrictamente necesarios dos procesos para simular la propagación de un frente: la reacción química que elimina oxígeno y CO de la superficie y la adsorción de oxígeno. En este caso se pueden distinguir perfectamente tres zonas sobre la superficie: (1) la zona saturada de CO delante del frente de reacción, (2) una zona prácticamente cubierta de  $O_{ads}$  detrás del frente [ $\theta_{ox} = 0.94$ , siendo el resto sitios vacíos] y (3) la frontera entre estas dos últimas o el frente de reacción propiamente dicho que se va desplazando a una velocidad constante consumiendo la zona (1). El frente de reacción está caracterizado por una elevada concentración de sitios vacíos dejados por las moléculas reaccionantes y que serán ocupados por nuevos átomos de O, dando lugar al avance del frente. Un frente de reacción típico se muestra en la figura 7.1.

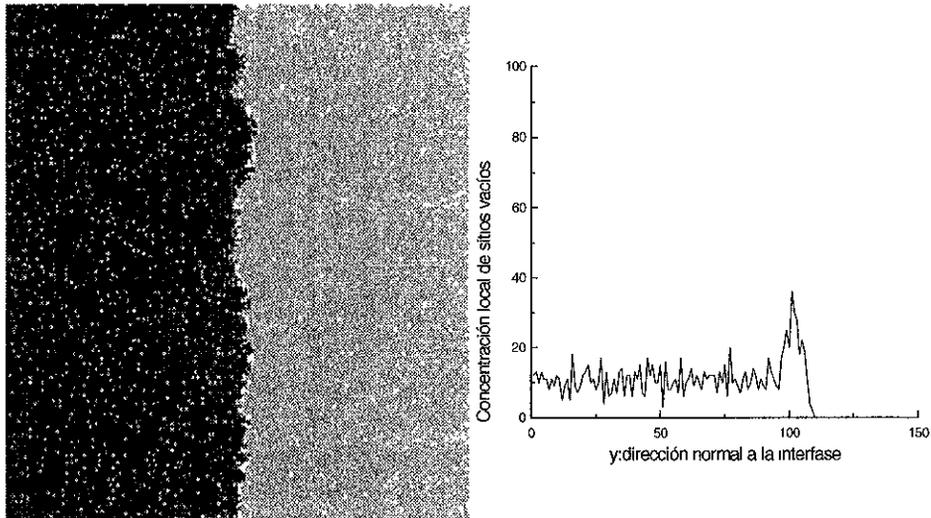


Figura 7.1. Izquierda: frente típico en ausencia de difusión superficial. Oxígeno en negro, CO en gris y sitios vacíos en blanco. Derecha: perfil de concentración de sitios vacíos.  $L=200$ .

En este escenario simplificado la posición del frente  $h(x,t)$  se puede aproximar como una función univaluada si definimos  $h(x,t)$  como la ubicación del átomo de oxígeno que se encuentre más alejado perpendicularmente de la línea base en cada posición  $x$ . En estas condiciones el problema aquí considerado tiene una relación directa con modelos de crecimiento de interfases, sobre los que se ha desarrollado considerable

trabajo y teoría, si llamamos interfase al tiempo  $t$  al conjunto  $h(x,t)$  para todas las  $x$ . Debido a la naturaleza estocástica del proceso, sólo es posible una caracterización del fenómeno en términos de sus propiedades estadísticas y comportamiento límite de tiempo infinito. Para la descripción cuantitativa definimos las funciones altura media y espesor de interfase, respectivamente como:

$$\langle h(t) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i,t) \quad \dots 7.1$$

$$w(L,t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i,t) - \langle h(t) \rangle]^2} \quad \dots 7.2$$

donde  $L$  es el tamaño del sistema. El espesor de interfase caracteriza la rugosidad de la interfase y está definido por la fluctuación cuadrática media de la altura. Encontramos que la velocidad del frente es constante e independiente de  $L$ . Hemos hecho cálculos para  $L = 60, 100, 128, 150, 200$ . La velocidad se obtiene de la pendiente de una gráfica de  $\langle h \rangle$  contra  $t$  y para los valores usados ( $K_1=0.4$  y  $K_2=0.25$ ) calculamos  $v = 0.18$  u.a.

Demostraremos que el avance de este frente simple puede describirse por la ecuación de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) [55].

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = v \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x,t) \quad \dots 7.3$$

El primer término describe la relajación de la interfase debido a la tensión superficial  $v$  y el segundo puede relacionarse con la presencia de crecimiento lateral local. El último término es el ruido  $\eta$  que satisface las condiciones:

$$\langle \eta(x,t) \rangle = 0$$

$$\langle \eta(x,t) \eta(x',t') \rangle = 2\sigma \delta(x-x') \delta(t-t')$$

La última condición implica que el ruido no tiene correlaciones espaciales ni temporales, una condición satisfecha si el ruido es blanco gaussiano.

El comportamiento de  $w$  se puede resumir en las siguientes relaciones de escalamiento [56,57], (véase también el anexo B):

$$w = t^\beta f(t/L^z) = \begin{cases} C_i t^\beta, & \text{si } t \ll L^z \\ C_L L^\alpha, & \text{si } t \gg L^z \end{cases} \quad \dots 7.4$$

Es decir, inicialmente el espesor aumenta como una potencia del tiempo y este régimen está caracterizado por el *exponente de crecimiento*,  $\beta$ . A partir de un tiempo de cruzamiento  $t_x$  se llega a una zona de saturación donde el espesor alcanza el valor constante  $w_{\text{sat}}(L)$ . El *exponente de rugosidad*,  $\alpha$ , caracteriza la dependencia de  $w_{\text{sat}}(L)$  con el tamaño del sistema  $L$  y finalmente, el *exponente dinámico*,  $z$ , caracteriza la dependencia de  $t_x$  con  $L$ . Se puede demostrar que estos exponentes están relacionados por  $\alpha \approx \beta/z$ . El espesor de saturación es un efecto de tamaño: las fluctuaciones no se incrementan más cuando las correlaciones abarcan toda la interfase. Para un proceso de crecimiento regido por la ecuación KPZ en una dimensión, se puede calcular que  $\beta=1/3$  y  $\alpha=1/2$ . [58]. Más aún, en este caso se conocen las amplitudes  $C_i$ ,  $C_L$ :

$$C_i^2 = 0.4(C_0^2 \lambda)^{2/3}$$

$$C_L^2 = C_0 / 12 \quad \dots 7.5$$

donde  $C_0 = \sigma/2v$ .

La figura 7.2 muestra el comportamiento de  $\log w_{\text{sat}}$  con los diferentes tamaños de malla considerados,  $L=60, 100, 128, 150$  y  $200$ . Los datos originales se ajustan a una recta con pendiente  $0.44$ . Este alejamiento con respecto al exponente esperado  $0.5$  es indicio de la presencia de fuertes efectos de tamaño finito. Para corregir esta situación se ha propuesto la existencia de un "ancho intrínseco",  $w_i$ , independiente de  $L$ , que se manifiesta como un término aditivo en el espesor [59]. Considerando un valor de  $w_i = 0.85$  los datos corregidos se ajustan a una pendiente de  $0.499$ .

En nuestro caso, debido a los tamaños de malla relativamente pequeños considerados (nótese de la figura 7.2 que el ancho intrínseco se va haciendo menos importante conforme aumenta  $L$ ), el ancho intrínseco afecta profundamente el cálculo del exponente  $\beta$ . En la figura 7.3 a) se observa la evolución en el tiempo del espesor para los diferentes tamaños considerados. En la figura 7.3 b) se muestra que con el escalamiento  $w(L,t)/L^\alpha$  contra  $t/L^z$ , usando  $\alpha=0.5$  y  $\beta=1/3$ , los datos colapsan sobre una misma curva. A partir de las gráficas anteriores se pueden estimar valores para casi todos los parámetros del modelo teórico. Se obtiene  $C_L = 0.2479$  y  $C_i = 0.3019$  y de las ecuaciones ...7.5, se llega a  $C_0=0.7374$ . Con estos valores, calculamos un valor de  $\lambda=0.20$ , que se encuentra en efecto cerca del valor de la velocidad medida del frente. Con estas consideraciones concluimos que el avance del frente de reacción en el caso simple sigue un comportamiento tipo KPZ.

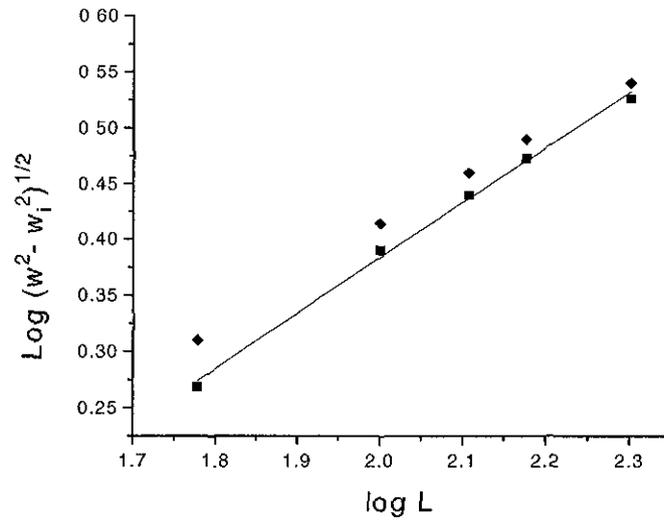


Figura 7.2. Espesor de saturación en función del tamaño del sistema  $L$ . Los rombos son los datos sin corregir que se ajustan a una recta con pendiente 0.44. Los cuadrados incluyen la corrección por espesor intrínseco  $w_i=0.85$ . La línea continua tiene pendiente 0.499.

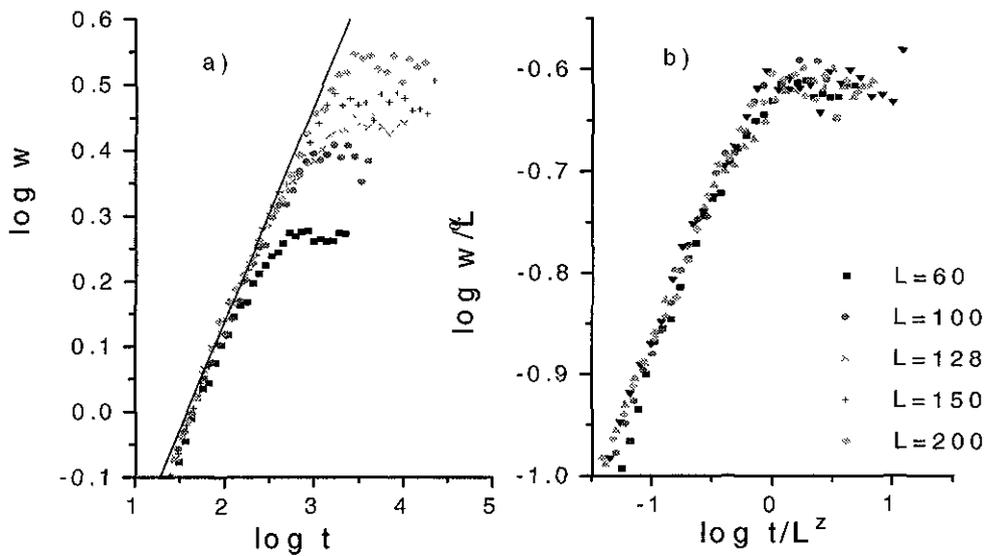


Figura 7.3. a) Dependencia con el tiempo del espesor corregido ( $w_i=0.85$ ). La línea continua tiene pendiente  $1/3$  y se muestra como referencia. b) Colapso de las curvas para  $\beta=1/3$  y  $\alpha=1/2$ .

## 7.2 Descripción microscópica del frente simple

La función de correlación

$$C(x, t) = \left\langle \frac{1}{L} \sum_{x'=1}^L [h(x'+x, t) - h(x', t)]^2 \right\rangle \quad \dots 7.6$$

proporciona una descripción natural de la estructura espacial del perfil del frente [60]. Se calculó la función de correlación para el frente simplificado con  $L=200$  para diversos tiempos. La figura 7.4 demuestra que las correlaciones crecen con el tiempo hasta acercarse a una curva parabólica asintótica. Desde el punto de vista de la teoría estocástica, este comportamiento parabólico puede explicarse suponiendo que el perfil de alturas es un proceso espacial de Wiener descrito por la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial p(h, x; h_0, x_0)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 p(h, x; h_0, x_0)}{\partial h^2} \quad \dots 7.7$$

donde  $p(h, x; h_0, x_0)dh$  es la probabilidad condicional de que el valor de la altura esté en  $[h, h+dh]$  en el sitio  $x$ , dada la condición inicial  $h(x_0)=h_0$  y  $D$  es un coeficiente de difusión fenomenológico. En nuestro caso, dadas las condiciones periódicas a la frontera, se considera un proceso que regresa a  $h_0$  después de  $L$  pasos. Incluyendo estas restricción e imponiendo  $h_0=0$  y  $x_0=0$ , se obtiene la densidad de probabilidad condicional  $P(h, x)$

$$P(h, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(x - x_0)}} e^{-h^2 L / 4Dx(L-x)} \quad \dots 7.8$$

con lo cual se puede calcular la función de correlación para el proceso de Wiener:

$$C(x) = \int_{-\infty}^{\infty} h^2 P(h, x) dh = 2Dx(L - x) / L \quad \dots 7.9$$

En la figura 7.4 se incluye esta curva teórica con un valor  $D=0.42$  y se compara con resultados de la simulación. La correspondencia es buena para tiempos asintóticos.

Se puede obtener una verificación adicional de este modelo estocástico calculando  $P(h)$ , la distribución de probabilidad de las alturas independientemente de la posición a lo largo de la interfase:

$$P(h) = \frac{1}{L} \int_0^L dx P(h, x) \quad \dots 7.10$$

Esta integral se evaluó numéricamente usando un valor de  $D=0.42$  y se comparó con los valores de la simulación: la figura 7.5 muestra que la correspondencia es, en efecto, excelente.

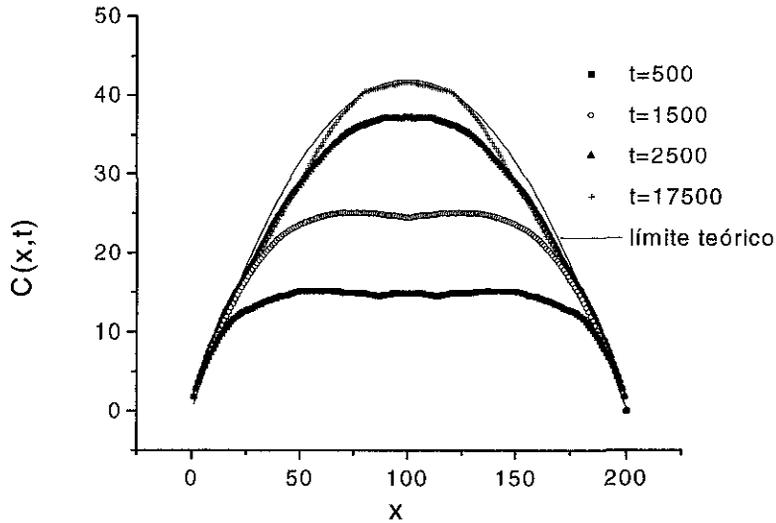


Figura 7.4. Función de correlación de alturas promediada sobre 20 realizaciones. La línea continua es el límite asintótico teórico (ecuación 7.9) para  $D=0.42$ .  $L=200$ .

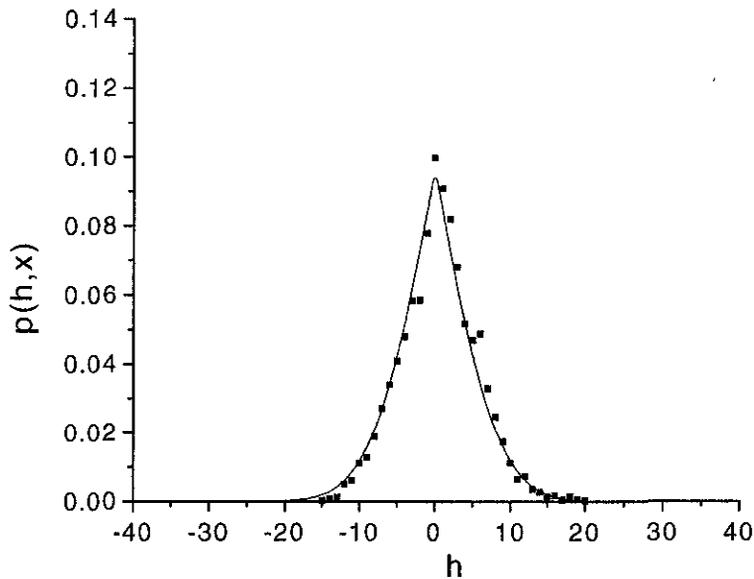


Figura 7.5. Distribución de probabilidad de las alturas. La línea continua es el resultado teórico, ecuación 7.10. Los cuadrados son resultados de la simulación, promedios de 24 realizaciones con  $t=17\,500$ .  $L=200$ .

### 7.3 Efecto de la difusión superficial de CO

La difusión superficial de CO agrega complejidad al sistema. El frente se ve ahora mucho más desordenado y la región donde predominan los sitios vacíos es más ancha. Para constantes de difusión suficientemente altas la interfase comienza a mostrar “bucles” y ya no puede ser aproximada como una función univaluada. La velocidad de avance se modifica porque es proporcional a la raíz cuadrada del coeficiente de difusión [40]. En consecuencia nos hemos limitado a trabajar con valores relativamente bajos de la constante de difusión de CO,  $K_7$  ó  $K_{mig}$ . Los resultados obtenidos con valores de  $K_{mig}=2$  y 5 indican que el sistema se sale de la clase de universalidad KPZ: el exponente  $\beta$  depende de  $K_{mig}$  de una manera continua. Lo mismo se observa para el exponente  $\alpha$ , que se hace más pequeño cuando aumenta la difusión. Por ejemplo, encontramos que  $\alpha=0.21$  para  $K_{mig}=5$ .

En la figura 7.6 a) mostramos la evolución en el tiempo del espesor de interfase para  $K_{mig}=5$  en unidades logarítmicas para distintos tamaños de sistema. La evolución de  $\log w$  exhibe ahora dos comportamientos lineales antes de alcanzar la saturación. El régimen de crecimiento inicial tiene una pendiente de 0.77 y el de régimen de “transición” hacia la saturación 0.09. La figura 6b escalamos los datos usando los valores  $\alpha=0.21$  y  $\beta=0.77$ . Notamos que el colapso es aceptable excepto en la región de transición.

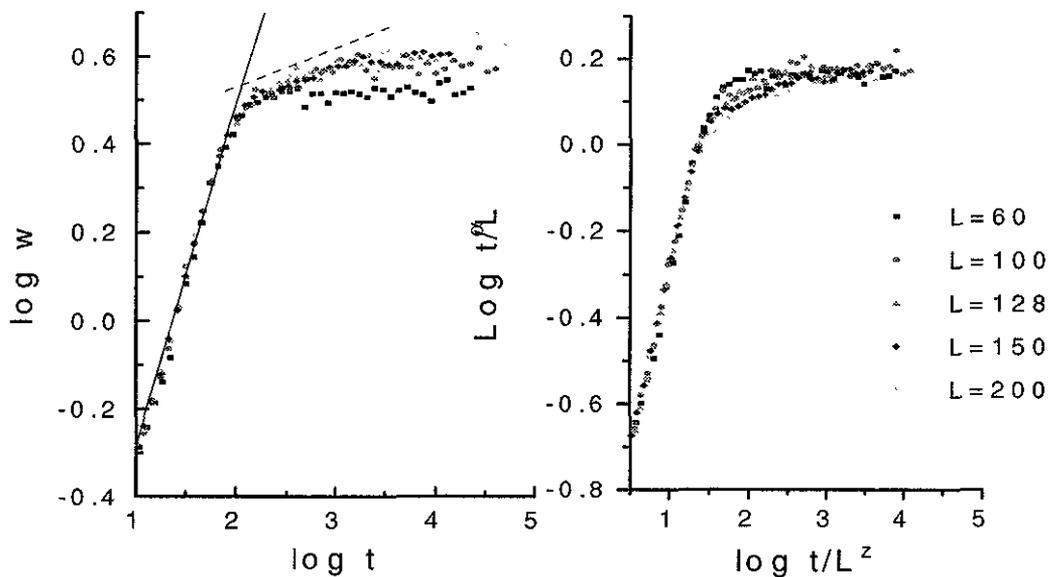


Figura 7.6. a) Evolución en el tiempo del espesor de frente para  $K_{mig}=5$  y varios tamaños de sistema. b) Colapso de los datos usando  $\beta=0.77$  y  $\alpha=0.21$ .

En resumen, la difusión superficial de CO afecta de manera relevante el comportamiento dinámico del frente y nuestros resultados numéricos indican una dependencia continua de los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  con la difusión. De las diferentes ecuaciones propuestas en la literatura para describir el avance de un frente con difusión ninguna se ajusta a nuestros resultados.

#### 7.4 Frentes de reacción en un medio con impurezas.

Recientemente ha surgido interés por estudiar la formación de estructuras espaciales en medios no homogéneos: superficies compuestas o con incrustaciones e impurezas [61]. En el capítulo 5 hemos estudiado el efecto de las impurezas sobre las oscilaciones cinéticas. Una extensión natural es estudiar la propagación de los frentes como los hemos definido aquí en un medio con una concentración  $\theta_d$  de sitios inertes. Existen estudios experimentales de la velocidad de propagación de frentes de oxígeno y CO sobre Pt(100) como función de la densidad de átomos de Au depositados sobre la superficie [62]. Simulamos esta situación considerando una malla parcialmente cubierta por una fracción  $\theta_d$ , de sitios inertes distribuidos al azar y el resto,  $1-\theta_d$ , cubierto por moléculas de CO, excepto las dos columnas de la extremas izquierda, en las cuales se admite oxígeno. Nuestros resultados muestran que la velocidad de propagación de los frentes de oxígeno disminuye de manera lineal con  $K_1$  (adsorción de CO), la cual es proporcional a la presión parcial de CO. Ver la figura 7.7. La velocidad también disminuye en la presencia de sitios inertes porque estos inhiben la adsorción disociativa de oxígeno y sirven como obstáculos para el avance del frente. Estos resultados están completamente de acuerdo con los trabajos experimentales de la referencia [62].

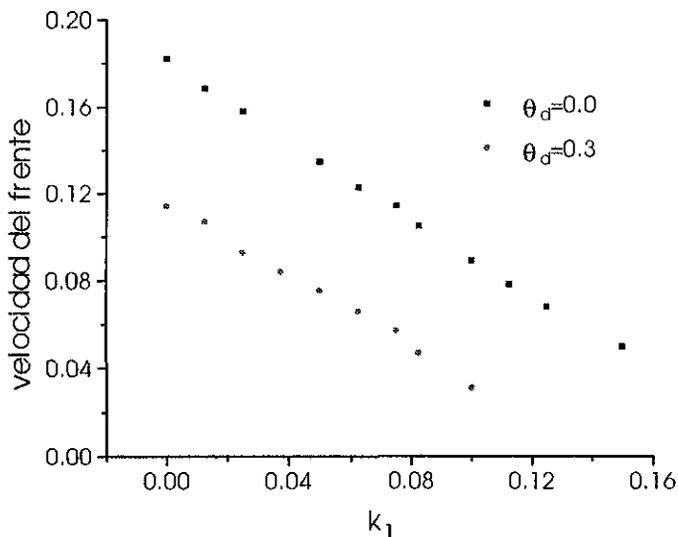


Figura 7.7 Velocidad de los frentes de oxígeno en función de la constante de adsorción de CO para dos densidades de sitios inertes.

Partiendo de una malla cubierta con oxígeno excepto por las dos columnas extremas cubiertas por CO, se puede simular ahora el avance de un frente de CO. Un resultado

interesante es que, al contrario de lo que ocurre con frentes de oxígeno, la velocidad de los frentes de CO es mayor en un medio con impurezas que en un medio completamente limpio, si el valor de  $K_1$  es suficientemente pequeño. La causa es que la presencia de impurezas inhibe en mayor medida la adsorción de oxígeno que la de CO, porque el oxígeno requiere dos sitios adyacentes para su adsorción. De nuevo, estos resultados están completamente de acuerdo con los experimentos [62]. Sin embargo, es necesario hacer notar que el aumento de la densidad de sitios inertes conduce a un incremento en la velocidad de los frentes de CO solamente en el régimen en que exista competencia entre CO y O por ocupar los sitios que deja vacantes la reacción química, es decir dentro de la ventana. Fuera de esta región, una mayor cantidad de impurezas significa una disminución de velocidad de frentes de CO. Estas observaciones se ilustran en la figura 7.8, que grafica la velocidad de frentes de CO contra  $K_1$  para dos densidades de sitios inertes. De esta gráfica  $K_1$  de transición es alrededor de 0.23 y corresponde al comienzo del régimen de envenenamiento por CO. Nótese además que los valores de  $K_1$  para los que ocurren frentes de CO son mayores que los necesarios para generar frentes de oxígeno.

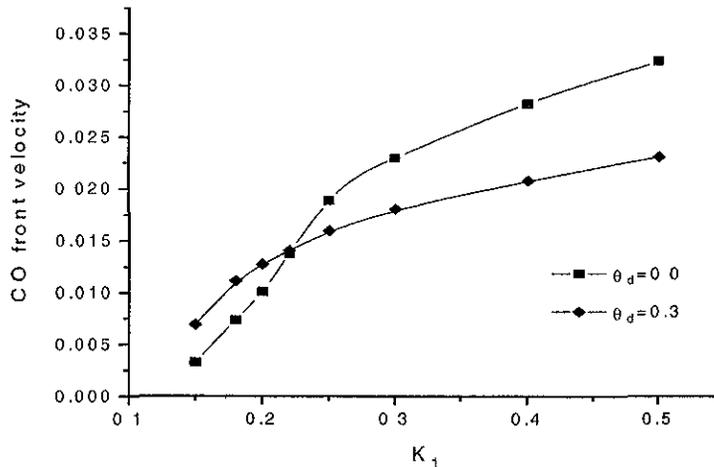


Figura 7.8 Velocidad de los frentes de CO en función de la constante de adsorción de CO. Las curvas se cruzan en  $K_1 \approx 0.23$ . Las líneas continuas sirven sólo como guía.

### 7.5 Refracción de ondas químicas.

En las fronteras entre dos dominios con diferente densidad de sitios inertes se observa el fenómeno de refracción de ondas químicas, debido a que éstas se propagan con diferente velocidad en cada dominio dependiendo de  $\theta_a$ . La relación entre el ángulo incidente y el ángulo refractado depende de la relación entre las velocidades en uno y otro medio (Ley de refracción de Snell). Se ha encontrado experimentalmente que las ondas químicas siguen la ley de Snell.

Para simular este fenómeno dividimos la malla en dos partes: en una de ella cubrimos la superficie con CO e iniciamos el frente con dos columnas de oxígeno, en la otra una fracción se cubre con sitios inertes y el resto con CO, como se ilustra en la figura 7.9. El ángulo incidente es por construcción  $45^\circ$  y cambiando la densidad de sitios inertes podemos obtener diferentes valores de ángulos refractados y corroborar la ley de Snell. Por ejemplo, en la figura 7.9, el ángulo refractado es  $26.2^\circ$  y usando la ley de Snell obtenemos una velocidad del frente refractado de  $v_r=0.1124$  (sabemos que la velocidad del frente en la malla limpia del frente incidente es  $v_i=0.18$ ), la cual está en excelente acuerdo con la velocidad directamente medida con la simulación  $v_r=0.1143$ .

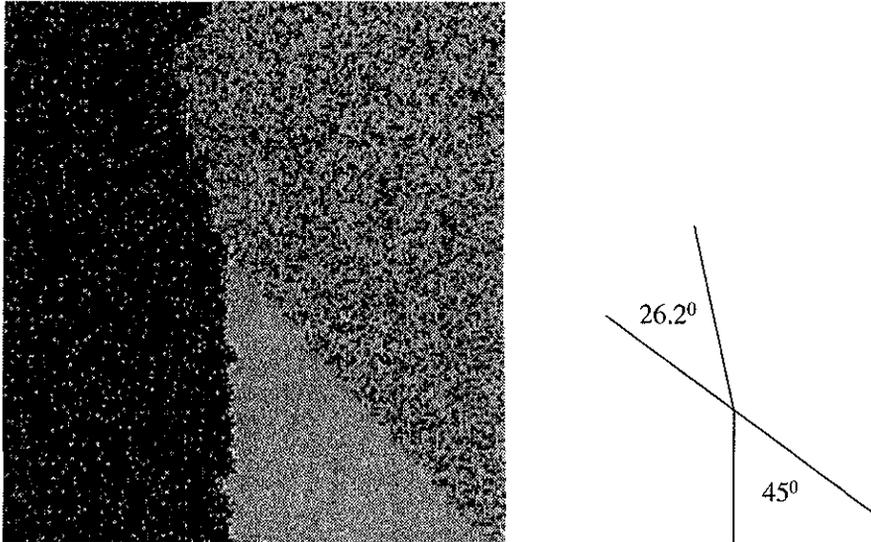


Figura 7.9. Frente de oxígeno viajando de izquierda a derecha. La malla está dividida en dos mitades por la diagonal. La parte superior contiene impurezas distribuidas al azar. Oxígeno en negro, CO en gris.

De acuerdo con la ley de Snell cuando un frente pasa de un medio de menor velocidad hacia un medio con mayor velocidad, se refleja totalmente y no penetra en el medio de mayor velocidad si el ángulo incidente es mayor que el ángulo crítico  $\delta = \text{Sen}^{-1}(v_i/v_r)$ . Sin embargo, se ha demostrado que las ondas químicas no cumplen esta propiedad sino que siempre son capaces de penetrar en el medio de mayor velocidad, aunque si  $\theta_i > \delta$ , entonces  $\theta_r = 90^\circ$ . Nuestra simulación también está de acuerdo con estos resultados experimentales como se aprecia en la figura 7.10, en donde  $v_i=0.114$ ,  $v_r=0.18$  y  $\theta_i=45^\circ > \delta=39^\circ$ . El frente de O, que se desplaza sobre una región con  $\theta_a=0.3$  se transmite a la región libre de impurezas y el ángulo cerca de la frontera es de  $90^\circ$ .

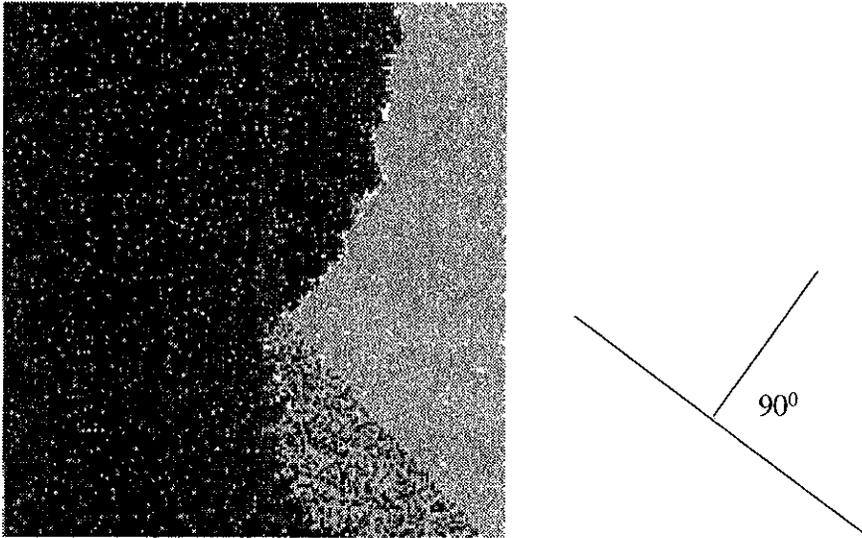


Figura 7.10. Onda de oxígeno viajando de una región de baja velocidad (malla con impurezas hacia una región de mayor velocidad (malla limpia). El frente de oxígeno, en negro, se desplaza de izquierda a derecha.

### 7.6 Conclusión.

Estudiamos un modelo simplificado de la propagación de frentes químicos debidos a la reacción entre las especies adsorbidas CO y O sobre el sustrato. Mostramos que en ausencia de difusión de CO esta onda química puede describirse por la ecuación de crecimiento KPZ. Se demostró también que el perfil de reacción exhibe un comportamiento estocástico a tiempos asintóticos.

Debemos hacer notar que en ausencia de difusión la dinámica de la interfase puede describirse por medio de una función univaluada de la posición: el perfil, pero cuando se toma en cuenta la difusión la presencia de “bucles” no permite este enfoque pues la interfase no está muy bien definida. Aún para valores pequeños de la difusión se observa una dependencia continua de los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  con  $K_{\text{mig}}$ . El punto central es que la difusión superficial dota a la interfase con una estructura interna que ya no puede ser ignorada. Este podría ser un ejemplo de un sistema para el cual existe más de una cantidad relevante fluctuante (además de  $h(x,t)$ ). Existen algunos trabajos en esta dirección (aunque no en el contexto de reacciones químicas) [63], en los que se propone que la dinámica de la interfase está descrita por dos ecuaciones estocásticas acopladas, en lugar de solamente una. En general, el estudio de las ecuaciones de crecimiento acopladas y las clases de universalidad asociadas a ellas es un campo que permanece en gran medida sin explorar.

La propagación de los frentes de reacción-difusión se ve afectada por la presencia de obstáculos o sitios inertes en el medio. Dentro del régimen reactivo, estos sitios inertes aumentan la velocidad de los frentes de CO y disminuyen la de los de O. Como se mencionó anteriormente, el trabajo experimental de la referencia [62] ha demostrado que esto ocurre en el sistema real. Sin embargo, nosotros predecimos que fuera de la ventana reactiva la velocidad de los frentes de CO disminuye con  $\theta_d$ . Esta predicción puede comprobarse diseñando experimentos con las condiciones apropiadas de temperatura y presiones parciales. De hecho, los resultados de la referencia [62] se limitan a la región oscilatoria.

Finalmente estudiamos las propiedades de refracción de las ondas químicas en las fronteras de dominios con diferente  $\theta_d$  y consecuentemente diferente velocidad de propagación. Las ondas estudiadas obedecen la ley de refracción de Snell pero no se observa el fenómeno de reflexión interna total, de acuerdo de nuevo con los resultados experimentales [62].

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El autómatas celular construido es capaz de reproducir buena parte de los fenómenos discutidos en los antecedentes. Hemos reproducido con éxito el diagrama de fases que muestra las regiones de envenenamiento con CO y la ventana reactiva y hemos visto como los diferentes parámetros, (difusión superficial, desorción y mecanismo de Eley-Rideal) eliminan algunas de las limitaciones del modelo y lo acercan al experimental.

Hemos estudiado el efecto de la presencia de sitios inertes en la adsorción disociativa de un dímero sobre un sustrato que sufre transformación de fase superficial. Este sistema es más sencillo que la oxidación catalítica de CO en el sentido de que no presenta reacción química. En este escenario fue posible confrontar con éxito los recubrimientos de saturación obtenidos de la simulación con aproximaciones analíticas tomadas de la teoría de adsorción aleatoria secuencial (RSA).

Al dotar al sistema con un mecanismo de reconstrucción superficial acoplado a la adsorción superficial de CO, hemos obtenido oscilaciones cinéticas y construido el diagrama de bifurcación para la oxidación de CO sobre superficies de Pt. Para obtener oscilaciones es necesario que el recubrimiento de CO sea por un lado lo suficientemente elevado como para iniciar la reconstrucción de fase y, por otro lado, suficientemente pequeño para no inhibir la adsorción disociativa del oxígeno y saturar ("envenenar") la superficie catalítica. Una adecuada elección de los parámetros permite alcanzar estas condiciones.

Encontramos que la introducción de una fracción  $\theta_d$  de sitios inertes disminuye la extensión de la región de oscilaciones en el diagrama de bifurcaciones. Para cada estado oscilatorio existe una  $\theta_d^*$  arriba de la cual cesan las oscilaciones y el sistema se satura rápidamente con CO. La transición del estado oscilatorio al estado envenenado por CO depende de la posición inicial (puntos A y B de la figura 5.6) dentro de la región de oscilaciones. Puntos localizados cerca de la rama derecha llegan al estado inerte a través de una transición abrupta, mientras que puntos localizados lejos de ella experimentan una transición mucho más suave. Encontramos además que cuando los sitios inertes se encuentran agregados en cúmulos, la transición ocurre a una  $\theta_d^*$  mayor que en la distribución al azar y es más suave.

Los procesos oscilatorios estudiados ocurren a una sola frecuencia, que depende débilmente de la constante de adsorción de CO,  $K_{CO}$  y de la concentración de sitios inertes  $\theta_d$ .

Algunas características del efecto de la presencia de sitios inertes sobre la superficie de reacción pueden ser explicadas estudiando un modelo cinético. Este análisis permite explicar por ejemplo, la dependencia de  $\theta_d^*$  con  $K_{CO}$ .

Hemos estudiado también la dinámica de propagación de un frente de reacción y establecido fuertes conexiones con la teoría de crecimiento de superficies y de procesos estocásticos. Demostramos que en ausencia de difusión superficial de CO, los exponentes dinámicos de las ondas químicas generadas corresponden a la clase de universalidad de la ecuación de Kardar-Parisi-Zhang, (KPZ). También encontramos que en este caso el comportamiento asintótico de la función de correlación se reproduce bastante bien considerando que el perfil del frente sigue un proceso de Wiener. Cuando se toma en cuenta la difusión superficial de CO, los exponentes dinámicos ya no siguen la ecuación KPZ, sino que dependen de manera continua con la constante de difusión.

Estudiamos el efecto de los sitios inertes sobre la velocidad de las ondas químicas. Encontramos que un incremento en la concentración de sitios inertes disminuye la velocidad de los frentes de oxígeno y aumenta la de los frentes de CO. Estos resultados están completamente de acuerdo con los resultados experimentales de la referencia [62].

El autómata celular propuesto resultó adecuado para estudiar las propiedades de refracción y reflexión de ondas químicas en las fronteras de dominios con diferentes concentraciones de sitios inertes. Encontramos que las ondas refractadas obedecen la ley de Snell de la refracción pero no se observa el fenómeno de reflexión total. De nuevo estos resultados están en completo acuerdo con los experimentos de la referencia [62].

Para finalizar, en este capítulo deseamos discutir algunas de estas posibles direcciones para trabajos futuros.

### 8.1 Excitabilidad

La manera diferente en que distintos puntos dentro de la región de oscilaciones responden a la presencia de sitios inertes indica que las condiciones son diferentes cerca de una rama que cerca de otra. Cerca de la rama derecha el sistema alcanza el estado saturado con CO a través de una transición muy abrupta. Es esta zona del diagrama donde el sistema es más "excitable" en el sentido de que una pequeña perturbación es suficiente para impulsarlo hacia un nuevo estado completamente diferente. Sin embargo, no es posible hablar de excitabilidad en el sentido estricto del término, porque no existe ningún mecanismo de relajación que regrese al sistema a su estado inicial. Por otro lado, es en medios excitables donde se han encontrado patrones espaciales como espirales y trenes de onda. Resulta interesante continuar la investigación proporcionando al sistema un mecanismo de excitabilidad. Una posibilidad es a través de un acoplamiento global, que en esencia es equivalente a tener una presión parcial oscilante de alguna de las especies. Se ha propuesto que el acoplamiento global a través de la fase gas es responsable de las rápidas conversiones que se observan en la oxidación de CO sobre Pt(110). La presión parcial de CO disminuye cuando se adsorbe CO y esta disminución es transmitida casi inmediatamente a toda la malla. Si el sistema se encuentra muy cerca de una transición estas oscilaciones que lo harían alternar entre dos estados estacionarios diferentes podrían conducir a comportamiento no trivial.

## 8.2 Trenes de onda.

En el capítulo 7, donde estudiamos la propagación de un frente de onda a través de la superficie, nos limitamos al estudio de un solo frente en un caso sencillo. Si se incluye el mecanismo de transición de fase superficial es posible generar un frente de CO que se desplaza detrás del de oxígeno, pero volver a generar detrás de éste otro frente ordenado de oxígeno requiere dotar a la malla de cierta "memoria". Sin esta memoria los nuevos "frentes" que se generan se desplazan en todas direcciones, se fragmentan, se aniquilan mutuamente y al poco tiempo ya no es posible identificarlos como tales. Existen varias propuestas para la generación de trenes de onda ordenados. Una de ellas es postular una nueva variable para cada sitio de la malla. Esta variable haría aumentar la probabilidad de desorción de una partícula del tipo A en función del número de pasos que ésta ha permanecido adsorbida en ese sitio. Otra posibilidad es a través de las interacciones laterales de las partículas. En el caso de que éstas sean atractivas entre especies de la misma naturaleza, pueden contribuir a dar cohesión a los frentes. En el fondo estas dos ideas tienen en común que son propuestas para hacer que las constantes que controlan los procesos no sean uniformes en toda la superficie, sino que dependan del entorno local.

Las interacciones laterales pueden incluirse de la siguiente manera, tomando como base el algoritmo descrito en el capítulo 3. La diferencia es que ahora las constantes  $K_i$  que controlan la probabilidad de los procesos, se calculan en cada paso de simulación dependiendo del número y naturaleza de las partículas ya adsorbidas en la vecindad que rodee al sitio donde se pretende llevar a cabo el proceso. Las constantes están dadas ahora por:

$$K_i = K_i^0 e^{-(\epsilon_{11}n(O-O) + \epsilon_{12}n(O-CO) + \epsilon_{22}n(CO-CO))/K_B T}$$

donde  $K_i^0$  son las constantes en ausencia de interacciones (o a temperatura infinita),  $\epsilon_{xy}$  es la energía de un par de partículas x-y (x, y = O, CO) y  $n(x-y)$  es el número de pares x-y que se formarían de llevarse a cabo el proceso.

Existen otras muchas reacciones catalíticas superficiales que pueden ser estudiadas con los métodos usados en este trabajo. Interesante resulta, por ejemplo, la reacción de NO + CO sobre Pt(100), que tiene importancia en estudios de contaminación ambiental.

## APENDICE A

---

### ANALISIS DE ESTABILIDAD LINEAL

Las reacciones químicas pueden ser descritas por un conjunto de ecuaciones cinéticas de acción de masas, generalmente no lineales y acopladas, que especifican como varían en el tiempo las concentraciones de las  $n$  especies involucradas.

$$\frac{\partial C_i(t, \mathbf{r})}{\partial t} = f_i(\dots C_j(t, \mathbf{r}) \dots) \quad \dots A.1$$

para  $i = 1, 2, \dots, n$ .

En sistemas homogéneos isotérmicos el lado derecho de estas ecuaciones está constituido por polinomios. Sin embargo, en condiciones no isotérmicas es necesario incluir una dependencia exponencial de las constantes de reacción. Para reacciones heterogéneas se requieren funciones aún más complicadas debido a los términos de transporte de masa y calor que se incluyen en los correspondientes balances de masa y entalpía, lo que conduce a diversas formas de ecuaciones de reacción-difusión.

La herramienta matemática usual para el estudio analítico de estos sistemas de ecuaciones es el análisis de estabilidad local [40,41]. En un primer paso es costumbre intentar explotar los beneficios de escribir las ecuaciones en una forma compacta adimensional que permita identificar los términos de particular importancia para el comportamiento del sistema. Por ejemplo, puede resultar que el comportamiento no esté determinado por el valor absoluto de todas las constantes de reacción sino solamente por algunas relaciones entre ellas.

El segundo paso consiste en encontrar los valores de las variables en el estado estacionario,  $C_i^{ee}$ , es decir en el punto en el que todas las velocidades de reacción son iguales con cero.

$$f_i(\dots C_j^{ee}(\mathbf{r}) \dots) = 0 \quad \dots A.2$$

Para determinar la estabilidad local del estado estacionario homogéneo es necesario averiguar si una pequeña perturbación que aleje al sistema de dicho estado decae nuevamente hacia el mismo o continua creciendo. Esto se consigue linearizando las ecuaciones de reacción por medio de una expansión de Taylor alrededor del estado estacionario y construyendo el Jacobiano del sistema.

Si el sistema sufre una pequeña perturbación  $\Delta C_i$  que lo aleja del estado estacionario  $C_i^{ee}$ , las concentraciones estarán dadas por:

$$C_i = C_i^{ee} + \Delta C_i \quad \dots A.3$$

Una expansión de Taylor alrededor del estado estacionario a primer orden conduce al conjunto de ecuaciones lineales:

$$\frac{\partial \Delta C_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial C_j} \right)_{ee} \Delta C_j \quad \dots A.4$$

o bien, en forma matricial,

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \Delta C_1 \\ \vdots \\ \Delta C_n \end{bmatrix} = \mathbf{J}_{ee} \begin{bmatrix} \Delta C_1 \\ \vdots \\ \Delta C_n \end{bmatrix}$$

donde  $\mathbf{J}$  es la matriz jacobiana del sistema y el subíndice 'ee' indica que las derivadas parciales son evaluadas en el estado estacionario bajo consideración. Puesto que las perturbaciones consideradas son pequeñas se pueden ignorar las potencias cuadradas y mayores. La solución de este sistema es de la forma

$$\Delta C_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} e^{\lambda_j t} \quad \dots A.5$$

Los coeficientes  $a_{ij}$  son constantes que dependen del tamaño y signo de la perturbación inicial. De mayor importancia son los exponentes  $\lambda$ , que son los valores propios de la matriz jacobiana. La teoría de bifurcaciones se encarga de estudiar como cambia la naturaleza de los puntos fijos al cambiar los parámetros del sistema. Para los casos de dos y tres dimensiones estas bifurcaciones están bien estudiadas y caracterizadas.

En el caso particular y simple de que el sistema A.1 esté constituido por dos ecuaciones, los valores propios están dados por la ecuación

$$2 \lambda_{1,2} = \{ \text{tr}(\mathbf{J}) \pm [ \text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4 \det(\mathbf{J}) ]^{1/2} \} \quad \dots A.6$$

donde  $\text{tr}(\mathbf{J})$  es la traza de la matriz jacobiana y  $\det(\mathbf{J})$  su determinante. Los escenarios posibles se ilustran en la figura A1 y se listan a continuación:

a)  $\text{tr}(\mathbf{J}) < 0, \det(\mathbf{J}) > 0, \text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4 \det(\mathbf{J}) > 0$

Ambos  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son reales y negativos. Todos los términos exponenciales de la ecuación 4.5 decrecen monotónicamente hacia cero y el sistema perturbado regresa al mismo estado estacionario. Este estado estacionario es estable, porque las perturbaciones decaen y es un *nodo* debido al carácter monotónico del acercamiento.

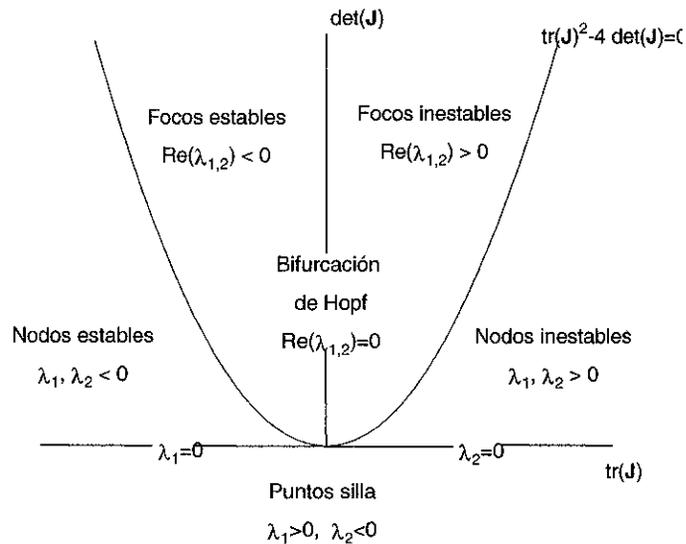


Figura A.1. Variación de la estabilidad local y naturaleza de las soluciones de estado estacionario con los valores de la traza y el determinante de la matriz jacobiana.

b)  $\text{tr}(\mathbf{J}) < 0, \det(\mathbf{J}) > 0, \text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4 \det(\mathbf{J}) < 0$

La última desigualdad significa que los valores propios son números complejos

$$\lambda_{1,2} = \text{Re}(\lambda) \pm i \text{Im}(\lambda)$$

con  $\text{Re}(\lambda) = \text{tr}(\mathbf{J})/2 < 0$  y  $2 \text{Im}(\lambda) = [4 \det(\mathbf{J}) - \text{tr}(\mathbf{J})^2]^{1/2}$ . En este caso la parte real negativa asegura el regreso al estado estacionario original pero las partes imaginarias hacen que sea de una manera oscilatoria conocida como comportamiento focal.

c)  $\text{tr}(\mathbf{J}) > 0, \det(\mathbf{J}) > 0, \text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4 \det(\mathbf{J}) < 0$

Los valores propios son complejos con partes reales positivas. Una pequeña perturbación aleja al sistema del estado original que en este caso se conoce como un foco inestable.

d)  $\text{tr}(\mathbf{J}) > 0, \det(\mathbf{J}) > 0, \text{tr}(\mathbf{J})^2 - 4 \det(\mathbf{J}) > 0$

Ahora  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son reales y positivos. Las perturbaciones crecen exponencialmente con el tiempo y el sistema se aleja del nodo inestable.

e)  $\det(\mathbf{J}) < 0$

Los valores propios son reales y tienen signos opuestos. Uno de los términos exponenciales en la solución A.5 decrece con el tiempo y el otro aumenta. Solamente en el caso muy especial en que las constantes  $a_i$  que multiplican el término creciente sean exactamente cero la perturbación regresa el estado original. Esto se conoce como un punto silla. Cuando  $\det(\mathbf{J})=0$  uno de los valores propios se hace cero. Esto representa el punto en el que un nodo (estable o inestable, dependiendo del signo de la traza) se transforma en una silla o viceversa. Estas bifurcaciones silla-nodo frecuentemente (pero no siempre) están relacionadas con el acercamiento y mutua destrucción de dos estados estacionarios diferentes.

f)  $\text{tr}(\mathbf{J})=0, \det(\mathbf{J})>0$

Bajo estas condiciones, cuando la traza del jacobiano está cambiando de signo los valores propios son números imaginarios  $\lambda_{1,2} = \pm i \omega_0$ , y la dependencia en el tiempo de las perturbaciones se presenta en la forma de funciones trigonométricas no amortiguadas, lo que conduce a oscilaciones sostenidas indefinidamente. El cambio en estabilidad local asociado con estas condiciones recibe el nombre de bifurcación de Höpf.

Cuando el número de variables es mayor, también es mayor el número de posibles escenarios y bifurcaciones y la tarea de entenderlos y caracterizarlos es parte importante del desarrollo actual de la teoría de los sistemas dinámicos.

APENDICE B

ANALISIS DE ESCALAMIENTO

Las interfases pueden ser generadas por un gran número de factores y se presentan en tan amplia variedad de fenómenos naturales, desde flujo en medios porosos hasta crecimiento de cultivos de bacterias, que puede parecer inútil intentar un estudio sistemático de las mismas. Sin embargo, se ha encontrado que existe un número relativamente pequeño de “leyes” que determinan su morfología y dinámica de crecimiento. Una de las herramientas modernas para el estudio de diversos fenómenos de crecimiento es el escalamiento. Los conceptos de escalamiento que usamos en este análisis se explican mucho más fácilmente por medio de un ejemplo particular. Para este fin estudiamos el modelo de sedimentación balística (SB), que fue introducido originalmente para representar agregados coloidales[55,63]. En este modelo una partícula se deja caer sobre una posición elegida al azar sobre la superficie, sigue una trayectoria vertical hasta que entra en contacto con alguna partícula sobre la superficie y en ese punto se adhiere. Este mecanismo forma agregados con una geometría muy particular como se muestra en la figura B.1. Desde el punto de vista de una simulación el algoritmo es como sigue: al tiempo  $t$  la altura de la interfase en el sitio  $i$  es  $h(i,t)$ . Al tiempo  $t=0$  la interfase es plana, es decir  $h(i,0)=0$  para  $i=1,2,\dots,L$ . En cada paso de la simulación se elige un sitio  $i$  al azar y la nueva altura es  $h(i,t+1)=\max[h(i-1,t),h(i,t),h(i+1,t)]$ .

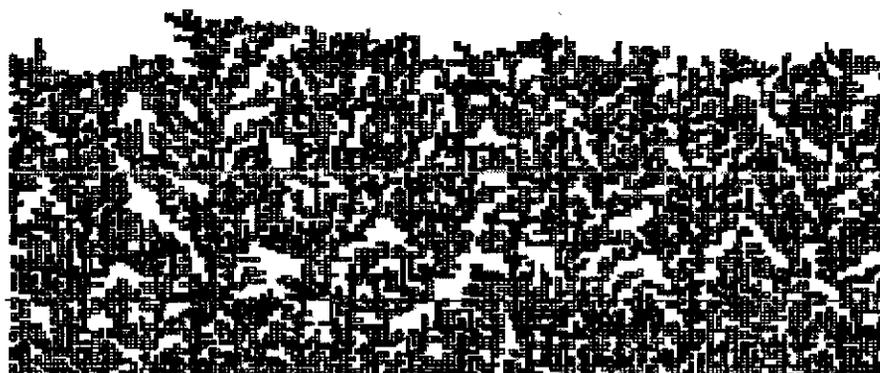


Figura B.1. Agregado típico por sedimentación balística de 10 000 partículas sobre una extensión  $L=200$ .

La altura promedio se define  $\langle h(t) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i,t)$  ...B.1

y el espesor de interfase  $w(L,t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i,t) - \langle h(t) \rangle]^2}$  ...B.2

La evolución temporal de  $w(L,t)$  muestra el siguiente comportamiento:

a) Inicialmente el espesor aumenta como una potencia del tiempo,

$$w(L,t) \propto t^\beta \quad \dots B.3$$

b) Este incremento no continua indefinidamente, sino que a partir de un tiempo de cruzamiento  $t_x$  se llega a una zona de saturación donde el espesor alcanza el valor constante  $w_{sat}(L)$ . La razón para esta saturación se encuentra en la naturaleza correlacionada del proceso de sedimentación balística: las alturas de los diferentes sitios en la malla no son completamente independientes, sino que dependen de la altura de sus primeros vecinos. La “información” se distribuye lateralmente hasta que la longitud de correlación alcanza el tamaño de todo el sistema y toda la superficie se encuentra correlacionada. El espesor de saturación depende del tamaño del sistema con otro exponente, (el exponente de rugosidad  $\alpha$ ):

$$w_{sat}(L) \propto L^\alpha \quad \dots B.4$$

c) Finalmente el tiempo de cruzamiento depende también del tamaño con el exponente  $z$  (el exponente dinámico):

$$t_x \propto L^z \quad \dots B.5$$

Se puede demostrar que este exponente no es independiente de los otros dos sino que vale  $z = \alpha/\beta$ . Las características mencionadas en los puntos anteriores se ilustran en la figura B.2., donde se ha graficado la evolución de  $w$  con respecto al tiempo para sistemas de tamaño  $L=100, 200, 400$  y  $800$ .

Se ha demostrado que este tipo de modelos cumple la relación de escalamiento de Family-Vicsek:

$$w(L,t) \propto L^\alpha f(t/L^z) \quad \dots B.6$$

por lo que en una gráfica  $w/L^\alpha$  contra  $t/L^z$ , los datos correspondientes a diferentes tamaños de sistema,  $L$ , colapsan en una sola línea, como se aprecia en la figura B.2b.

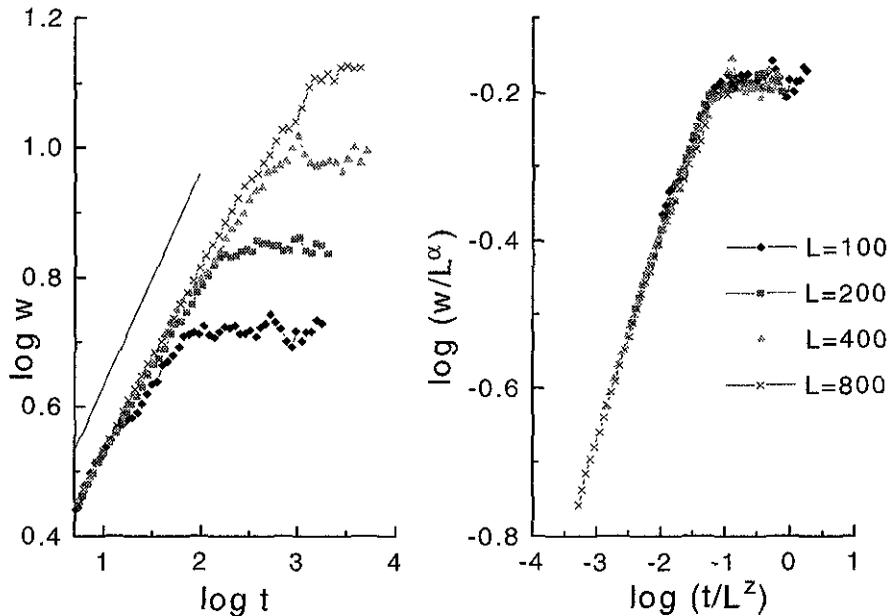


Figura B.2. Resultado de las simulaciones de sedimentación balística. La línea continua en la gráfica de la derecha tiene pendiente  $1/3$ . En la gráfica de la izquierda se usaron  $\alpha=0.46$  y  $z = 3/2$ .

Para el proceso de sedimentación balística aquí explicado diversas simulaciones han arrojado los siguientes valores para los exponentes:  $\alpha=0.47 \pm 0.02$  y  $\beta=0.33 \pm 0.006$ . De nuestras simulaciones se pueden deducir valores de  $\alpha=0.45$  y  $\beta=0.33$ , cerca de lo reportando en la literatura. El comportamiento global descrito arriba es independiente de los detalles microscópicos del crecimiento de la interfase, pero diferentes mecanismos de crecimiento generan diferentes exponentes. Cada conjunto de exponentes define una clase de universalidad.

Un enfoque que ha resultado exitoso es la construcción de ecuaciones estocásticas de crecimiento. En general el crecimiento puede describirse con la ecuación:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = G(h,x,t) + \eta(x,t) \quad \dots B.7$$

donde  $G(h,x,t)$  es una función general que depende de la altura de la interfase, la posición y el tiempo y  $\eta(x,t)$  refleja las fluctuaciones aleatorias en el proceso de sedimentación y que tiene promedio configuracional cero:

$$\langle \eta(x,t) \rangle = 0 \quad \dots B.8$$

y segundo momento dado por:

$$\langle \eta(x,t)\eta(x',t') \rangle = 2\sigma \delta(x-x') \delta(t-t') \quad \dots B.9$$

La ecuación más simple que describe las fluctuaciones de una interfase en equilibrio es la ecuación de Edwards-Wilkinson:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(x,t) \quad \dots B.10$$

El coeficiente  $\nu$  es llamado frecuentemente la “tensión superficial” porque el término del Laplaciano tiende a homogeneizar la superficie. En la ecuación E-W la evolución de  $h$  se explica como una competencia entre el término estocástico que tiende a desordenar la interfase y la tensión superficial. Los exponentes dinámicos de esta ecuación se pueden encontrar a través de argumentos de escalamiento o de la solución formal usando transformadas de Fourier: en cualquier caso se obtiene para una interfase unidimensional,  $\alpha=1/2$  y  $\beta=1/4$ , [55].

Si se considera que el crecimiento puede ocurrir en la dirección de la normal local a la interfase se obtiene la ecuación de Kardar-Parisi-Zhang [54]:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x,t) \quad \dots B.11$$

El procedimiento para obtener los exponentes dinámicos de la ecuación KPZ es más elaborado. Por medio de técnicas de grupo de renormalización se puede obtener  $\alpha=1/2$  y  $\beta=1/3$ . La correspondencia de estos valores con los datos numéricos para la sedimentación balística indican que este último y la ecuación KPZ pertenecen a la misma clase de universalidad.

---

## REFERENCIAS

1. A. Zhabotinski, Dokl. Akad. Nauk. SSSR (trad. al inglés) **157**, 701-4 (1964).
2. G. Nicolis, J. Portnow, Chem. Rev. **73**, 365-84 (1973).
3. R. Noyes, R. Field, Ann. Rev. Phys. Chem. **25**, 95-119 (1974).
4. Slin`ko, M. y Jaeger, N., *Oscillating heterogeneous catalytic systems*, Elsevier Science, 1994
5. Mukesh, D., Kenney, C. N., Morton, W., Chem. Eng. Sci. **38**, 69-77 (1983).
6. Onken, H. U., Wicke, E., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90**, 976-81 (1986).
7. Jaeger, N. I., Moller, K., Plath, P. J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, 633 (1985).
8. Scott, S. K., Griffiths, J. F., Galway, A. K., *Spatial inhomogeneities and transient behaviour in chemical kinetics*, Manchester University Press, 1989.
9. Ertl, G., *Adv. Catal.* **37**, 211 (1990); *Science* **254**, 1750
10. Ehsasi, M., Matloch, M., O. Frank, Block, J. H., Ch. Lamann, K., Rys, F. S., Hirschwald, W., J. Chem. Phys. **91**, 4949 (1989).
11. Ziff, M., Gulari, E., Barshad, Y., Phys. Rev. Lett. **56**, 2553 (1986).
12. Silverberg, M., Ben-Shaul, A., J. Chem. Phys. **87**, 3178 (1987).
13. Silverberg, M., Ben-Shaul, A., Rebenfrost, F., J. Chem. Phys. **83**, 6501 (1985).
14. Dumont, M., Dufour, P., Sente, B., Dagonnier, R., J. Catal. **122**, 95 (1990).
15. Kaukonen, H. P., Nieminen, R. M., J. Chem. Phys. **91**, 4380 (1989).
16. Bagnoli, F., Sente, B., Dumont, M., Dagonnier, R., J. Chem. Phys. **94**, 777 (1991).
17. Imbihl, R., Ertl, G., Chemical Reviews **95**, 697-733 (1995).
18. Ertl, G., Norton, P. R., Rustig, J., Phys. Rev. Lett. **49**, 177 (1982).

19. Jakubith, S., Rotermund, H. H., Engel, W., von Oertzen, A., Ertl, G., Phys. Rev. Lett. **65**, 3013 (1990).
20. Behm, R. J., Hosler, W., Ritter, E., Binnig, G., Phys. Rev. Lett. **56**, 205 (1986).
21. Imbihl, R., Cox, M. P., Ertl, G., Muller, H., Brenig, W., J. Chem. Phys. **83**, 1578 (1985).
22. Krischer, K., Eiswirth, M., Ertl, G., J. Chem. Phys. **96**, 9161 (1992).
23. Rosé, H., Hempel, H., Schimansky-Geier, L., Physica A **206**, 421-424 (1994).
24. Moller, P., Wetzl, K., Eiswirth, M., Ertl, G., J. Chem. Phys. **85**, 5328 (1986).
25. Eiswirth, M., Moller, P., Wetzl, K., Imbihl, R., Ertl, G., J. Chem. Phys. **90**, 510 (1989).
26. Danielak, R., Perera, A., Moreau, M., Frankowicz, M., Kapral, R., Physica A **229**, 428.
27. Kuzovkov, V., Kortluke, O., von Niessen, W., J. Chem. Phys. **108**, 5571 (1998).
28. Khan, K. M., Yaldram, K., Khalifeh, J., Khan, M. A., J. Chem. Phys. **106**, 8890 (1997).
29. Cox, M. P., Ertl, G., Imbihl, R., Phys. Rev. Lett. **54**, 1725 (1985).
30. Swiech, W., Rastomjee, C. S., Imbihl, R., Evans, J. W., Rausenberger, B., Engel, W., Schmid, A. K., Bradshaw, A. M., Zeitler, E., Surface Science **307-309**, 138-142 (1994).
31. Jakubith, S., Rotermund, H. H., Engel, W., von Oertzen, A., Ertl, G., Phys. Rev. Lett. **65**, 3013 (1990).
32. Nettesheim, S., von Oertzen, A., Rotermund, H. H., Ertl, G., J. Chem. Phys. **98**, 9977 (1993).
33. Ehsasi, M., Karpowics, A., Berdau, M., Engel, W., Christmann, K., Ertl, G., Block, J. H., Ultramicroscopy **49**, 318 (1993).
34. Bar, M., Gottschalk, N., Ertl, G., J. Chem. Phys. **100**, 1202 (1994).
35. Falcke, M., Bar, M., Engel, H., Eiswirth, M., J. Chem. Phys. **97**, 4555 (1992).
36. Hildebrand, M., Mikhailov, A. S., J. Phys. Chem. **100**, 19089-19101 (1996).

37. Mikhailov, A., Ertl, G., Chem. Phys. Lett. **238**, 104-109 (1995).
38. Hildebrand, M., Mikhailov, A. S., Ertl, G., Phys. Rev. Lett. **81**, 2602 (1998).
39. Gelten, R. J., Jansen, A. P., van Santen, R. A., Lukkien, J. J., Segers, J. P. L., Hilbers P. A. J., J. Chem. Phys. **108**, 5921 (1998).
40. P. Gray, S.K. Scott, *Chemical oscillations and instabilities. Non-linear chemical kinetics*, Clarendon Press, Oxford (1994).
41. G. Nicolis, *Introduction to non-linear science*, Cambridge University Press, 1995.
42. Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc. **61**, 1518 (1939).
43. Evans, J. W., Rev. Mod. Phys. **65**, 1281 (1993).
44. C.W Tucker, Surf. Sci. **26**, 311 (1971).
45. K.H. Rieder, T. Engel, Phys. Rev. Lett. **43**, 373 (1979).
46. K. Christmann, F. Chehab, V. Penka, G. Ertl, Surf. Sci. **152/153**, 356 (1985).
47. G. Parschau, B. Burg, K. H. Rieder, Surf. Sci. **293**, L-830 (1993).
48. A. Grigo, D. Badt, H. Wengelnic, H. Neddermeyer, Surf. Sci. **331/333**, 1077 (1995).
49. G. A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*, John Wiley & Sons, 1994
50. Vette, K. J., Orent, T. W., Hoffman, D. K., Hansen, R. S., J. Chem. Phys. **60**, 4854 (1975).
51. Nord, R. S., Evans, J., J. Stat. Phys. **38**, 681 (1985).
52. Nord, R. S., Evans, J., J. Chem. Phys. **82**, 2795 (1985).
53. Ruette, F., *Quantum Chemistry Approach to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis*, Dordrecht: Kluwer, 1992
54. Wang, Y. F., Pollard, R., Surf. Sci. **302**, 223 (1994).
55. Kardar, M., Parisi, G., Zhang, Y. C., Phys. Rev. Lett. **56**, 889 (1986).

56. Barabasi, A. L., Stanley, H. E., "Fractal concepts in surface growth", Cambridge University Press, 1995.
57. "Dynamics of Fractal Surfaces", edited by F. Family and T. Vicsek, World Scientific, Singapore, 1991.
58. Amar, J., Family, F., *Phys. Rev.*, a 45, (1992) R3373
59. Kertesz, J., Wolf., D. E., *J. Phys. A* **21**, 747-761, (1988).
60. Kapral, R., Levi, R., Oppo, G. L., Politi, A., *Phys. Rev. E* **49**, 2009, (1994).
61. Bar, M., Bangia, A. K., Kevrekidis, I. G., Haas, G., Rotermund, H. H., Ertl, G., *J. Phys. Chem.* **100**, (1996), 19106-19117.
62. Asakura, K., Lauterbach, J., Rotermund, H. H., Ertl, G., *Surf. Sci.*, **374** (1997), 125-141.
63. Kapral, R., Livi, R., Politi, A., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, (1997) 2277
64. Vesper, G., Imbihl, R., *J. Chem. Phys.* **100**, (1994), 8492, Evans, J. W., Madden, H. H., Imbihl, R., *J. Chem. Phys.* **96**, (1992) 4805